# Zur katalytischen Einwirkung des Natriumthiosulfats auf die Dushman-Reaktion

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelm-Universität

zu Berlin

von

Wadim Roman Levinson

aus Berlin

---

Promotionstermin: 31. Juli 1928

Referenten: Professor Bodenstein
Professor Nernst

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Läßt man Jodsäure und schweflige Säure in verdünnten Lösungen miteinander reagieren, so erfolgt, wie H. Landolt[1]) 1886 entdeckte, die Abscheidung von Jod erst nach einiger Zeit. Landolt deutete diese zeitliche Verzögerung der Jodbildung durch den Ablauf einer Reaktionskette, für die er folgende wahrscheinliche Gleichungen aufstellte:

$$JO_3' + 3\,SO_3'' = J' + 3\,SO_4'' \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \text{(sog. Dushman-Reaktion)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

$$3\,J_2 + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O = 6\,J' + 3\,SO_4'' + 6\,H^{\cdot} \quad (III)$$

Daß die Landolt-Reaktion im Sinne dieser Gleichungen verläuft, wurde durch die kinetische Untersuchung der Reaktion durch J. Eggert[2]) im Jahre 1917 und durch A. Skrabal[3]) im Jahre 1922 bewiesen. Das kinetische Verhalten des Vorganges (II) wurde schon vorher von S. Dushman[4]) im Jahre 1904 in einer besonderen Untersuchung studiert. Bei der Landolt-Reaktion konnte die Rolle dieser Dushman-Reaktion insbesondere dadurch erkannt werden, daß, wie Eggert zeigte, ein geringer Kaliumjodid-Zusatz beschleunigend wirkt. Skrabal wies dann später (1922) nach, daß die Reaktion (I) vollständig unterdrückt werden kann, wenn reichliche Kaliumjodid-Mengen von Anfang an zugegen sind; in diesem Falle ist für die Reaktionszeit praktisch allein die Dushman-Reaktion zeitbestimmend, da die Reaktion (III) unmeßbar schnell verläuft.

Im Jahre 1924 fanden J. Eggert und E. Heisenberg[5]), daß diese von Skrabal in Gegenwart von Sulfit untersuchte Dushman-Reaktion durch geringe Mengen von Natriumthiosulfat beschleunigt wird. Sie diskutierten für die Geschwindigkeit $V_n$ dieser katalysierten Reaktion die Formel:

$$V_n = K[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2 + K'[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2 c. \quad (1)$$

In dieser Formel bedeutet K ($= 3{,}2 \cdot 10^8$) die Geschwindigkeitskonstante der Dushman-Reaktion, $K'$ ($= 8{,}6 \cdot 10^{14}$) die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion und c die Konzentration des Thiosulfats.

Nach der Gleichung (1) ließen sich die beobachteten Reaktionszeiten gut errechnen und es wurde ein chemischer Reaktionsmechanismus auf Grund dieser Gleichung aufgestellt.

Diese Erklärung durch ein umfangreicheres Versuchsmaterial zu stützen und, wenn möglich, den Grund der Katalyse aufzuklären, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

## 1. Verwandte Lösungen und Arbeitsmethode.

Für die Arbeit wurden folgende, ausschließlich aus Kahlbaum-Präparaten hergestellte Lösungen verwendet:

1. Eine 0,01 m Natriumjodat-Lösung, die durch Verdünnen aus 0,1 m Natriumjodat-Lösung gewonnen wurde. Diese war durch Abwägen von Natriumjodat hergestellt und gegen 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung jodometrisch wie üblich gestellt worden.

2. Eine 0,01 m Kaliumjodid-Lösung, die gleichfalls aus einer 0,1 m Kaliumjodid-Lösung durch Verdünnen gewonnen wurde. Eine 0,1 m Lösung war durch Abwägen aus Kaliumjodid hergestellt und nach Volhard gegen 0,1 n $AgNO_3$ gestellt worden.

3. Eine 0,01 m Salzsäure, die durch Verdünnen 0,1 n Kahlbaumscher Salzsäure gewonnen wurde.

4. Eine 0,01 m Natriumsulfit-Lösung, die durch Verdünnen einer ca. 0,1 m Natriumsulfit-Lösung hergestellt und gegen eine 0,1 n Jod-Jodkalium-Lösung wie üblich jodometrisch gestellt worden war. Zur Herstellung der 0,1 m Lösung wurde die berechnete Menge Natriumsulfit abgewogen.

Zur Aufbewahrung der Sulfit-Lösung diente eine Apparatur aus drei Glasflaschen, welche so eingerichtet war, daß die Sulfit-Lösung nur mit Glas oder Paraffin in Berührung kam, nicht aber mit Gummi, aus dem durch das Sulfit Schwefel in Form von Thiosulfat gelöst wird. Deshalb wurde die die Sulfit-Lösung enthaltende Flasche 1 durch einen Korkstopfen verschlossen, der mit Paraffin getränkt und auf der Innenseite noch mit einer Schicht Paraffin versehen und nur von außen mit Picein abgedichtet war. Durch diesen Kork führte ein Heberrohr, das durch einen Glashahn *H* geschlossen war, und durch das die Lösung entnommen werden konnte. Eingefüllt wurde die frische Lösung durch

---

[1]) Landolt, Über die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure. Ber. der Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1317 (1886).

[2]) J. Eggert, Über die Landolt-Reaktion. Ztschr. Elektrochem. **23**, 8 (1917).

[3]) A. Skrabal, Die Landoltsche Reaktion. Ztschr. Elektrochem. **28**, 224 (1922).

[4]) S. Dushman, Journ. of physik. Chem. **8**, 453 (1904).

[5]) J. Eggert und E. Heisenberg, Über die Landolt-Reaktion. IV. Ztschr. Elektrochem. **30**, 501 (1924).

ein zweites Glasrohr, das durch denselben Kork der Flasche 1 führte und durch einen aufgeschliffenen Glasdeckel verschlossen war. Bei Flasche 2 und 3 wurden Gummistopfen, und zu ihrer Verbindung ein Gummischlauch angewandt, da diese Flaschen mit der Lösung gar nicht in Berührung kamen. War die Sulfit-Lösung in Flasche 1 eingefüllt, so wurde vom Hahn *H* aus ca. zwei Stunden Stickstoff durch die Apparatur geleitet, der einer Bombe entnommen und zur Reinigung von Sauerstoff über eine glühende Kupferspirale geleitet worden war. Vor der Einfüllung der Lösung war die Apparatur auf gleiche Weise mit Stickstoff gefüllt worden. Flasche 3 diente als Druckflasche und war mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt, die gegen die Außenluft durch eine Schicht Paraffinöl abgeschlossen war. Bei geschlossenem Hahn wurde die Flasche 3 stets hochgestellt, so daß bei Entnahme von Lösung aus 1 ein entsprechendes Stickstoffvolumen von 2 nach 1 trat. Auf diese Weise konnte bei Undichtigkeiten wohl Gas aus der Apparatur entweichen, was sofort am Sinken des Druckflaschenspiegels bemerkbar war, — aber nie Sauerstoff von außen in die Apparatur eindringen. Um die Haltbarkeit der Sulfitlösung zu erhöhen, wurde sie mit Salzsäure angesäuert, und zwar betrug die Salzsäure-Konzentration $3 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter der 0,01 m Sulfitlösung. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln war die Haltbarkeit aber doch nur beschränkt[1]). Nach ungefähr 15 bis 20 Tagen fiel der Titer langsam ab, so daß nach weiteren 20 Tagen der Titer dieser Sulfit-Lösung auf die Hälfte herabgesunken war. Die Lösung ohne Säure im Kolben mit Glasschliff verändert ihren Titer sogar in wenigen Stunden.

5. Ausgangslösung für die verschiedenen Thiosulfat-Konzentrationen bildete eine 0,1 m Natriumthiosulfat-Lösung, die nach Treadwell aus gewöhnlichem Handels-Natriumthiosulfat hergestellt und gegen 0,1 n Kaliumpermanganat-Lösung gestellt worden war. Die 0,1 m Thiosulfat-Lösung konnte als Standard-Lösung benutzt werden, da sich ihr Titer in einem Jahre nur um 1 pro Mille geändert hatte. Aus ihr wurde durch Verdünnen die 0,01 m Lösung gewonnen, deren Titer erst nach drei Monaten langsam abfiel. Sie wurde gleichfalls gegen 0,01 n Kaliumpermanganat-Lösung gestellt. Gegen diese 0,01 n Permanganat-Lösung konnte auch noch die $10^{-3}$ m Thiosulfat-Lösung gestellt werden — jodometrisch wie alle vorhergehenden —, die durch Verdünnen aus der 0,01 m Lösung hergestellt war, und die nach acht Tagen langsam ihren Titer veränderte. Die schwächeren Thiosulfat-Lösungen wurden durch weiteres Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser erhalten, und konnten durch ihre katalytische Wirksamkeit gegenüber der Dushman-Reaktion gestellt werden, worüber noch zu sprechen sein wird.

(Der Titer der $10^{-4}$-molaren Thiosulfat-Lösung fiel erst 40 bis 45 Stunden nach der Herstellung langsam ab; der Titer der $10^{-5}$-molaren Lösung ca. 20 Stunden nach ihrer Herstellung, während sich die $10^{-6}$-molare nur noch ca. 4 Stunden konstant hielt[1])).

Zur Verdünnung wurde selbstverständlich durch Auskochen von $CO_2$ befreites Wasser bzw. Leitfähigkeitswasser benutzt. Die Lösungen befanden sich während der ganzen Zeit in Meßkolben mit eingeschliffenen Glasstopfen.

Experimentiert wurde in folgender Weise:

Von den hergestellten Lösungen wurden zunächst gemischt:

15 cm³ HCl,
10 „ KJ,
2,5 bzw. 5 bzw. 10 bzw. 15 cm³ $Na_2SO_3$,
ca. 1 cm³ Stärkelösung und
destilliertes Wasser, so viel, daß im Reaktionsgefäß immer 100 cm³ Lösung vorhanden waren.

Zu diesem Gemisch wurden aus einem kleinen Becherglas 35 cm³ $NaJO_3$ möglichst schnell gegossen, um in kürzester Zeit eine recht innige Durchmischung beider Flüssigkeiten zu erhalten. Die Zeit von diesem Augenblick bis zum Moment des Blauwerdens der Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen. Die Zugabe des Thiosulfats erfolgte unmittelbar vor der des Jodats. An dieser Reihenfolge des Zusammenmischens, die der bei früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand entsprach, wurde während der ganzen Arbeit streng festgehalten, mit Ausnahme der Versuche über den Einfluß der Reihenfolge des Zusammenmischens. Als Reaktionsgefäß diente ein innen vorher sorgfältig paraffinierter Philippsbecher aus Jenaer Glas (vgl. auch S. 340). Allgemein beträgt die Abweichung des einzelnen Versuches vom Mittelwert 3 bis 5%, so daß die in den Tabellen angegebenen Werte, die immer ein Mittel mehrerer Versuche darstellen, mit einem Fehler von 1 bis 3% behaftet sind. Nur ganz ausnahmsweise betrug die Abweichung einzelner Versuche mehr als 5%.

## 2. Experimentelle Ergebnisse.

Skrabal[2]) hatte für die Dushman-Reaktion in Gegenwart von Sulfit als Reduktionsmittel die Bedingung gestellt, daß alle Reaktionsteilnehmer außer Sulfit während des Verlaufes konstant sein müssen, und festgestellt, daß in diesem Falle die Reaktionszeit der Sulfit-Konzentration direkt proportional, aber der Jodat-Konzentration und dem Quadrate der

[1]) Nach Förster[2]) u. a. beruht diese geringe Haltbarkeit auf der Selbstzersetzung der $Na_2SO_3$-Lösung unter Bildung von Schwefel, Polythionat und Sulfat.

[2]) F. Foerster und K. Kubel, Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **139**, 261 (1924); F. Foerster, F. Lange, O. Drossbach u. W. Seidel, Zeitschr. anorgan. u. allg. Chem. **128** (1923).

[1]) Bei großer Verdünnung wirkt schon das Kohlendioxyd der Luft beim Öffnen des Kolbens zersetzend.

[2]) A. Skrabal, l. c.

H'-Konzentration und dem Quadrate der J'-Konzentration umgekehrt proportional ist. Diese von Skrabal untersuchte Dushman-Reaktion in Gegenwart von Sulfit als Reduktionsmittel soll von jetzt ab als „Dushman-S-Reaktion" bezeichnet werden, da wir im Verlaufe der Arbeit noch mehrere Reaktionen dieses Typs kennenlernen werden.

Es galt nun zu prüfen, wie weit diese Gesetzmäßigkeiten in Geltung bleiben, wenn zwar die obige Bedingung der Konstanz aller Reaktionsteilnehmer außer Sulfit erhalten bleibt, aber nicht allein die Zeit dieser Reaktion gemessen wird, sondern auch die der durch Thiosulfat katalysierten Reaktion. Diese durch Thiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion nennen wir „Dushman-S-T-Reaktion". Zweitens war festzustellen, wieweit die Katalyse durch die übrigen Reaktionsteilnehmer beeinflußt wird, und ob die Katalyse von der Konzentration des Thiosulfats selbst abhängig ist.

Zunächst sollen nun die Sulfit-Konzentrationen, dann die Jodid-, H'- und Jodat-Konzentrationen nacheinander variiert werden, und es soll jedesmal geprüft werden, wieweit die Gesetze der Dushman-S-Reaktion für die katalysierte Reaktion gelten, und zweitens, ob die Herabsetzung der Reaktionszeit durch das Thiosulfat von der betreffenden Ionenart beeinflußt wird.

Hierzu führen wir als Maß für die Größe der katalytischen Wirksamkeit die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung G ein. Wir definieren diese Größe als Differenz der Geschwindigkeiten der Dushman-S-T-Reaktion $V_{st}$ und der Dushman-S-Reaktion $V_s$ als Prozente von $V_s$ [1]):

$$G = \frac{(V_{st} - V_s) \cdot 100}{V_s};$$

oder

$$G = \frac{\left(\frac{1}{T_{st}} - \frac{1}{T_s}\right) \cdot 100}{\frac{1}{T_s}} = \left(\frac{T_s}{T_{st}} - 1\right) \cdot 100, \quad (2)$$

wobei $T_s$ die Reaktionszeit ohne Thiosulfat und $T_{st}$ die Reaktionszeit mit Thiosulfat bedeutet.

Die Versuchsergebnisse für verschiedene Sulfit-Konzentrationen sind in Tabelle 1 eingetragen. Das Thiosulfat ist in einem Konzentrationsbereich von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter reagierender Lösung variiert worden (Kolonne 1). In den Kolonnen 2, 4, 6 und 8 sind die Reaktionszeiten angegeben, die bei den Sulfit-Konzentrationen $[SO_3''] = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$ bzw. $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $12{,}3 \cdot 10^{-4}$ erhalten wurden. Nach diesen Zahlen sind die Figuren 1 und 1a gezeichnet, in denen als Ordinate die Zeit in Sekunden und als Abszisse die Thiosulfat-Konzentrationen in Molaritäten des Reaktionsgemisches aufgetragen sind. Fig. 1a stellt die Fortsetzung der Fig. 1 in verkleinertem Maßstabe dar. Die vier Kurven *a*, *b*, *c* und *d* entsprechen den in der Tabelle angegebenen Sulfit-Konzentrationen.

Man sieht sowohl aus den Zahlen der Tabelle als auch aus den Kurven, daß die Skrabalsche Forderung erfüllt ist. Denn die Reaktionszeit ist der Sulfitkonzentration annähernd proportional, nicht nur bei der thiosulfatfreien Dushman-S-Reaktion, sondern auch bei jeder beliebigen Thiosulfat-Zugabe, solange die Thiosulfat-Konzentration kleiner als die Sulfitkonzentration und diese selbst nicht zu groß ist (s. Tabelle 1 Kolonne 2 und 4). Allerdings ist die Zeit nur bei den Kurven *a* und *b* der Sulfit-Konzentration proportional. Das hat aber seinen Grund darin, daß bei den Kurven *c* und *d* die von Skrabal aufgestellte Bedingung der Konstanz der Reaktionsteilnehmer infolge der

[1]) Eine übersichtliche Darstellungsweise gewinnt man nur auf diesem Wege, da der Begriff der Zeit zu Komplikationen führen würde.

Tabelle 1.

Vergleich der Reaktionszeiten und der proz. Geschwindigkeitserhöhung G in Mol pro Liter bei verschiedenen Sulfit-Konzentrationen.

| 18° | [HCl] = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | | [KJ] = $1 \cdot 10^{-3}$ | | [$NaJO_3$] = $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [$Na_2S_2O_3$] | [$Na_2SO_3$] = $2{,}05 \cdot 10^{-4}$ | | [$Na_2SO_3$] = $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ | | [$Na_2SO_3$] = $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ | | [$Na_2SO_3$] = $12{,}3 \cdot 10^{-4}$ | |
| | Kurve a | | Kurve b | | Kurve c | | Kurve d | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | Zeit | G | Zeit | G | Zeit | G | Zeit | G |
| 0 | 16″ | — | 33″ | — | 95″ | — | 362″ | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ | 14,1″ | 13,5 | 29,2″ | 13,0 | 86″ | 10,5 | 308″ | 17,5 |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | 13″ | 23 | 28,1″ | 17,5 | 74,6″ | 27,5 | 294″ | 23 |
| $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ | 9,2″ | 74 | 17,3″ | 91 | 49,6″ | 91,5 | 165″ | 119 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 5,6″ | 186 | 13,7″ | 141 | 40,3″ | 136 | 130″ | 178 |
| $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 2,5″ | 540 | 4,2″ | 685 | 11,1″ | 755 | 50,8″ | 614 |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | 1,3″ | 1130 | 2,9″ | 1040 | 7,7″ | 1130 | 30,5″ | 1090 |
| $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ | 1,2″ | — | 2,0″ | — | 2,5″ | — | 8,4″ | — |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 1,0″ | — | 1,2″ | — | 1,8″ | — | 4,5″ | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | 1,9″ | — | 2,0″ | — | 2,2″ | — | 3,3″ | — |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,0″ | — | 3,4″ | — | 3,6″ | — | 4,0″ | — |

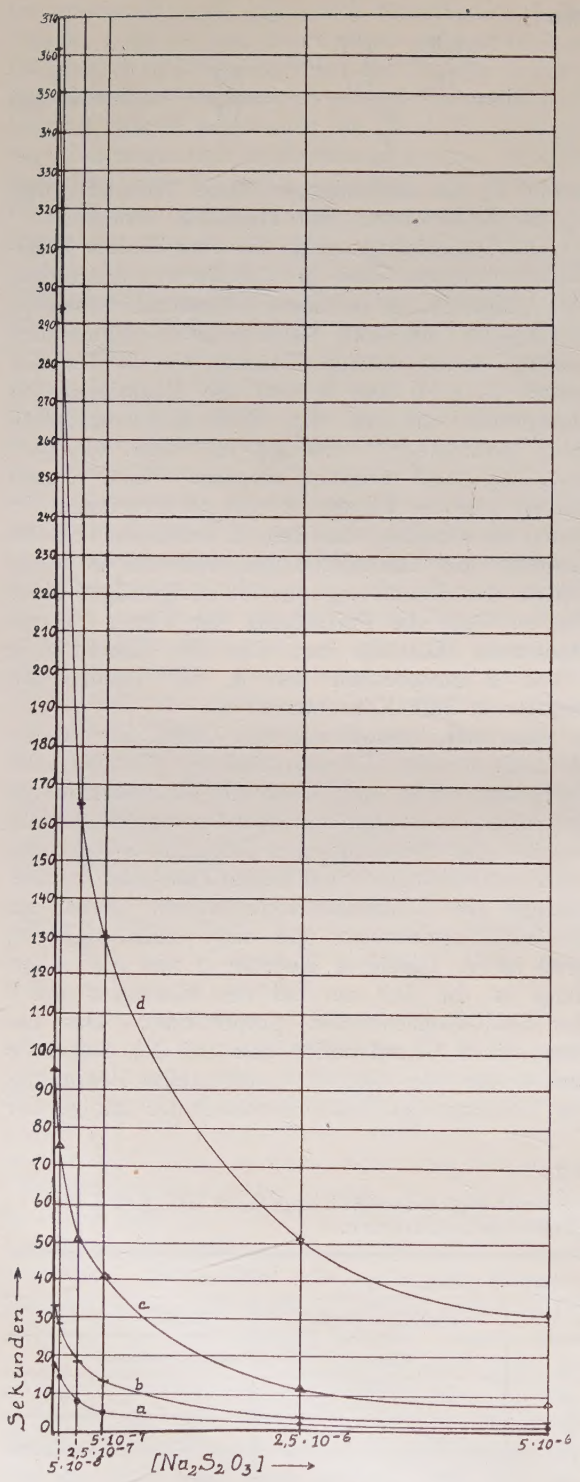


Fig. 1.

Abhängigkeit der Reaktionszeit von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen.

a: $[SO_3''] = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$
b: $[SO_3''] = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$
c: $[SO_3''] = 8{,}2 \cdot 10^{-4}$
d: $[SO_3''] = 12{,}3 \cdot 10^{-4}$.

hohen Sulfit-Konzentration nicht mehr erfüllt ist. Die Kurven *c* und *d* müssen also bei der Betrachtung der Gültigkeit der Gesetzmäßigkeiten der Dushman-S-Reaktion für die katalysierte Reaktion außer acht gelassen werden und kommen nur für die weitere Betrachtung der Geschwindigkeitserhöhung durch das Thiosulfat in Frage.

Solange die Thiosulfat-Konzentration kleiner ist als die Sulfit-Konzentration, fällt die Zeit mit wachsender Thiosulfat-Konzentration, wie man aus den Kurven ersieht, um bei der Thiosulfat-Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ ein Minimum zu erreichen. Vom Minimum an steigt die Zeit wieder, und zwar, wie die Kurve zeigt, annähernd proportional mit der Thiosulfat-Konzentration.

Die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung wächst vom Nullpunkt bis zum Mininum proportional der Thiosulfat-Konzentration. Diese Geschwindigkeitserhöhung ist in Tabelle 1 Kolonne 3, 5, 7 und 9 eingetragen. Nach den erhaltenen Werten ist die Fig. 2 gezeichnet, in der als Abszisse wieder die Konzentrationen des Thiosulfats in Molaritäten, als Ordinate diesmal die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung G aufgetragen ist. Die vier Kurven *a, b, c* und *d* entsprechen den in der Tabelle angegebenen Sulfit-Konzentrationen. In Fig. 2a ist der Deutlichkeit halber der erste Teil der Fig. 2 in vergrößertem Maßstab dargestellt.

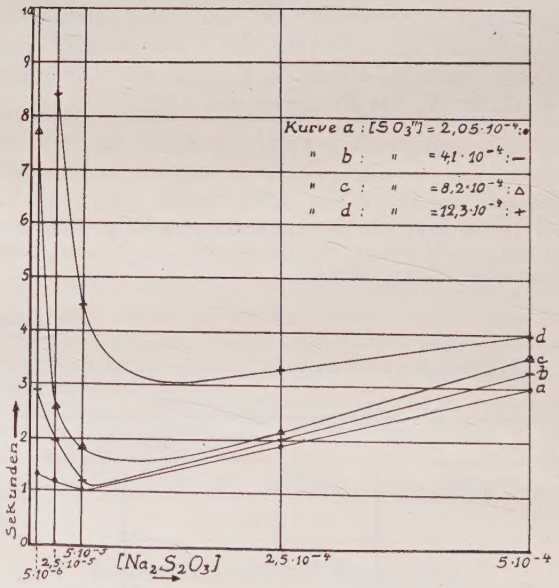


Fig. 1a.

Abhängigkeit der Reaktionszeit von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen. Fortsetzung von Fig. 1.

Die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung ist also der Thiosulfat-Konzentration annähernd proportional bis ungefähr zum Minimum. Von hier an kann von einer prozentualen Geschwindigkeitserhöhung nicht mehr die Rede sein, da die durch Thiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion prak-

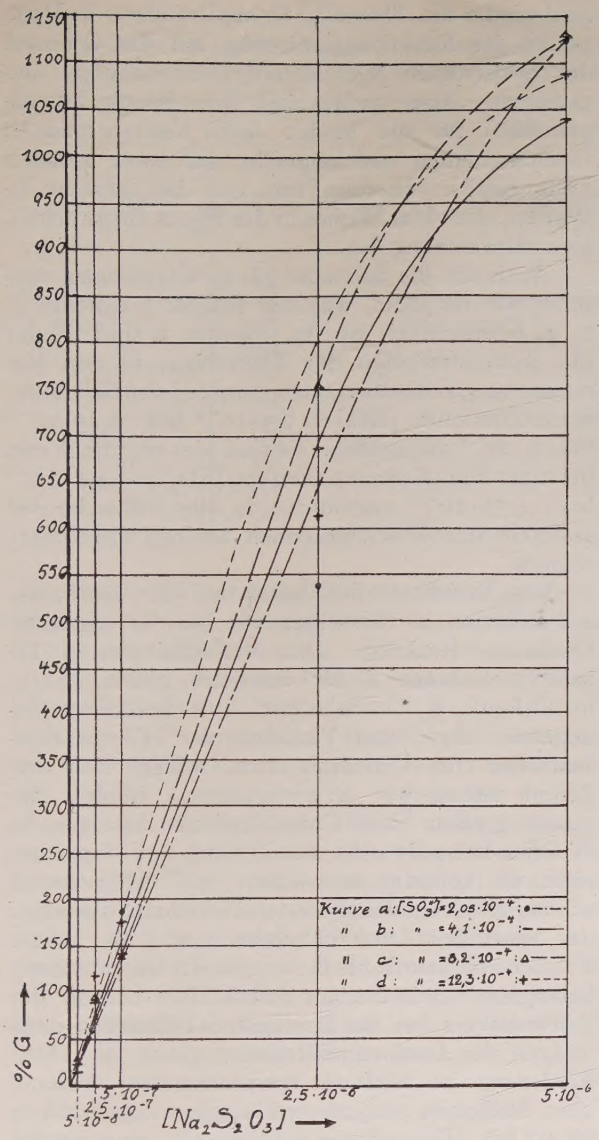


Fig. 2.
Abhängigkeit der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen.

tisch momentan verläuft, sobald die Thiosulfat-Konzentration gleich der Sulfit-Konzentration geworden ist. Jetzt ist eine neue Reaktion zeitbestimmend, bei der das Thiosulfat analog dem Sulfit als Reduktionsmittel wirkt, und die wir von jetzt an „Dushman-T-Reaktion“ nennen wollen (siehe Eggert und Scharnow[1]).

Wir unterscheiden also bisher:

1. Die reine Dushman-Reaktion: $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3'' = 3\,J_2 + 3\,H_2O$.

2. Die Dushman-S-Reaktion: die Dushman-Reaktion in Gegenwart von Sulfit als Reduktionsmittel.

[1]) J. Eggert und B. Scharnow, Über die Landoltreaktion II. Ztschr. Elektrochem. **27**, 455 (1921).

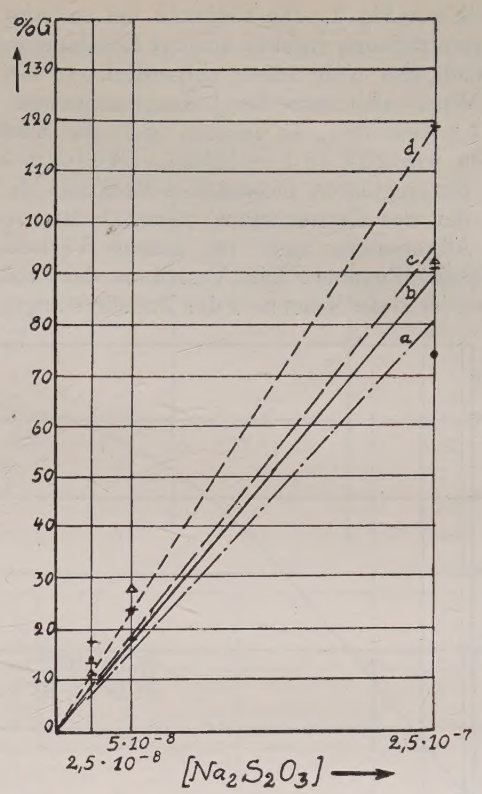


Fig. 2a.
Abhängigkeit der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen.

3. Die Dushman-T-Reaktion: die Dushman-Reaktion in Gegenwart von Thiosulfat als Reduktionsmittel.

4. Die Dushman-S-T-Reaktion: die durch Thiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion.

Wie Fig. 2 und noch mehr Fig. 2a zeigen, ist also die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung der Thiosulfat-Konzentration direkt proportional und von der Sulfit-Konzentration nahezu unabhängig. Wenn auch die Kurven *a*, *b*, *c* und *d* in Fig. 2 in einem geringen Abstand verlaufen, und zwar so, daß die prozentuale Geschwindigkeit mit steigender Sulfit-Konzentration wächst, so ist doch diese gegenüber der Sulfit-Konzentration nur geringe Abweichung nicht so wesentlich. Auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeitserhöhung von der Sulfit-Konzentration wird auch im theoretischen Teil noch eingegangen.

Wenden wir uns nun dem Einfluß des Jod-Ions zu. Die Reaktionszeit der Dushman-S-Reaktion ist dem Quadrate der $J'$-Ionen umgekehrt proportional. Diese Gesetzmäßigkeit gilt auch für die Dushman-S-T-Reaktion, wie sich aus Tabelle 2 ergibt. In Tabelle 2 Kolonne 1 ist wieder die Thiosulfat-Konzentration angegeben, in Kolonne 2 und 4 die Reaktionszeiten bei den Jodid-Konzentrationen $[J'] = 1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Die Sulfit-Konzentration beträgt $[SO_3''] = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$, entspricht also der der

Kurve *a* in Fig. 1. Die Versuche bei anderen Sulfit-Konzentrationen ergeben analoge Resultate und sind deshalb hier nicht näher aufgeführt.

Wenn sich also die J'-Konzentrationen wie 1 zu 1,5 verhalten, so müssen sich die Reaktionszeiten wie 2,25 zu 1 verhalten. Dies ist nicht nur bei der regulären Dushman-S-Reaktion der Fall, bei der das Zeitverhältnis 7 zu 16 ist, sondern im Allgemeinen auch im ganzen Verlaufe der Thiosulfat-Zugaben. Dies Verhältnis der Reaktionszeiten ist in der Kolonne 6 der Tabelle 2 angegeben.

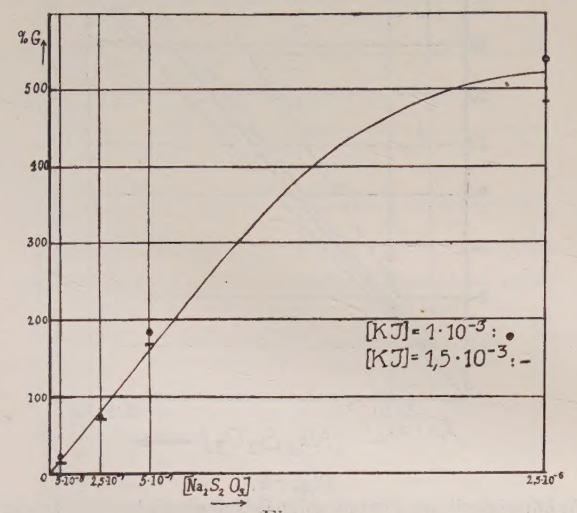


Fig. 3.
Abhängigkeit der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Jodidkonzentrationen.

Tabelle 2.

Vergleich der Reaktionszeiten und der proz. Geschwindigkeitserhöhung G bei verschiedenen Jodid-Konzentrationen.

| [HCl] = 1,5·10⁻³ | [NaJO₃] = 3,5·10⁻³ | | [Na₂SO₃] = 2,05·10⁻⁴ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [Na₂S₂O₃] | [KJ] = 1·10⁻³ | | [KJ] = 1,5·10⁻³ | | [KJ] = 1 : 1,5 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Zeit | G | Zeit | G | Theoretisches Zeitverhältnis 2,25 |
| 0 | 16″ | — | 7″ | — | 2,28 |
| 5·10⁻⁸ | 13″ | 23 | 6,2″ | 13 | 2,1 |
| 2,5·10⁻⁷ | 9,2″ | 74 | 4,1″ | 71 | 2,25 |
| 5·10⁻⁷ | 5,6″ | 186 | 2,6″ | 169 | 2,15 |
| 2,5·10⁻⁶ | 2,5″ | 540 | 1,2″ | 483 | 2,1 |
| 5·10⁻⁶ | 1,3″ | 1130 | > 1″ | — | — |
| 2,5·10⁻⁵ | 1,2″ | — | > 1″ | — | — |
| 5·10⁻⁵ | 1,0″ | — | > 1″ | — | — |
| 2,5·10⁻⁴ | 1,9″ | — | > 1″ | — | — |
| 5·10⁻⁴ | 3,0″ | — | 1,3″ | — | 2,3 |

Die Gesetzmäßigkeit der Dushman-S-Reaktion für die Abhängigkeit vom Jodid ist also bei der Dushman-S-T-Reaktion erfüllt. Die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung durch die Katalyse ist somit unabhängig vom Jodid. Ihre Werte sind in Kolonne 3 und 5 der Tabelle 2 aufgeführt. Hiernach ist Fig. 3 gezeichnet. Auf der Abszisse sind wieder die Thiosulfat-Konzentrationen in Molaritäten des Reaktionsgemisches, auf der Ordinate die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung aufgetragen. Man sieht, daß ihre Werte im allgemeinen für die beiden Jodid-Konzentrationen zusammenfallen und ungefähr auf einer geraden Linie liegen. Hiervon tritt erst bei großen G-Werten, die dem Minimum der Fig. 1 entsprechen, eine Abweichung ein.

Auch für die Salzsäure gilt im allgemeinen dasselbe wie für Jodid, was aus Tabelle 3 Kolonne 1, 2, 4, 6 ersichtlich ist. In Kolonne 1 sind wieder die Konzentrationen des Thiosulfats, in den Kolonnen 2, 4, 6 die Reaktionszeiten bei den Salzsäure-Konzentrationen $[HCl] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3 \cdot 10^{-3}$ angegeben. Es sind hier nur die Werte bei einer Sulfit-Konzentration von $[SO_3''] = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $4{,}55 \cdot 10^{-4}$ angeführt, da die Versuche bei anderen Sulfit-Konzentrationen analoge Ergebnisse zeigten.

Das Verhältnis der Zeiten bei der Dushman-S-T-Reaktion ist dasselbe, wie bei der regulären Dushman-S-Reaktion. Dies Verhältnis ist in Tabelle 3 Kolonne 8 für Salzsäure gleich 1 : 1,5; in Kolonne 9 für Salzsäure 1 : 2 besonders angegeben. Bei einer Variation der H'-Ionen-Konzentration im Verhältnis 1 : 2 sollten sich die Zeiten streng wie 4 : 1 verhalten. Infolge der relativ großen Sulfit-Konzentrationen ist nun die H'-Ionen-Konzentration im Verlauf des Versuches nicht als konstant anzusehen, und daher weicht schon bei der unkatalysierten Dushman-S-Reaktion der Wert des Zeitverhältnisses von 4 ab. Diese Tatsache ist jedoch für die angestellte Untersuchung belanglos, durch die nur festzustellen ist, ob das Zeitverhältnis bei der Dushman-S-T-Reaktion demjenigen der Dushman-S-Reaktion gleich ist. Diese Forderung ist auch in entsprechendem Abstand vom Minimum nahezu erfüllt, das Zeitverhältnis ist 4,7 bei der Dushman-S-T-Reaktion, statt 4,9 bei der unkatalysierten Reaktion.

Die Geschwindigkeitserhöhung hingegen ist von der Salzsäure-Konzentration abhängig. Die Werte der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G sind in Tabelle 3 Kolonne 3, 5 und 7 eingetragen. Hiernach ist die Fig. 4 gezeichnet, in der als Abszisse wieder die Thiosulfat-Konzentration in Molaritäten, als Ordinate die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung aufgetragen ist. Die drei Kurven entsprechen den drei Salzsäure-Konzentrationen der Tabelle 3 : $[HCl] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung mit wachsender H'-Konzentration abnimmt. Die katalytische Wirkung des Thiosulfats wird also durch H' herabgemindert, worauf im theoretischen Teil noch eingegangen wird.

Nunmehr kommen wir zum letzten der Reaktionsteilnehmer, dem Jodat. Die Zeit der Dushman-

Tabelle 3.

Vergleich der Reaktionszeiten und der proz. Geschwindigkeitserhöhung G bei verschiedenen Salzsäure-Konzentrationen in Mol pro Liter.

| | 18°/20° \| [KJ] = $1 \cdot 10^{-3}$ \| [$NaJO_3$] = $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [$Na_2SO_3$] = $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ | | [$Na_2SO_3$] = $4{,}55 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| [$Na_2S_2O_3$] | [HCl] = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | | [HCl] = $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ | | [HCl] = $3 \cdot 10^{-3}$ | | [HCl] = 1 : 1,5 | [HCl] = 1 : 2 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | Zeit | G | Zeit | G | Zeit | G | Theoretisches Zeitverhältnis 2,25 | Theoretisches Zeitverhältnis 4 |
| 0 | 33″ | — | 13,3″ | — | 6,7″ | — | 2,48 | 4,9 |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | 28,1″ | 17,5 | — | — | 6,0″ | 11,6 | — | 4,7 |
| $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ | 17,3″ | 91 | — | — | 4,1″ | 63,5 | — | 4,2 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 13,7″ | 141 | 5,9″ | 125 | — | — | 2,32 | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 4,2″ | 685 | 2,0″ | 565 | 1,3″ | 415 | 2,1 | (3,2) |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | 2,9″ | 1040 | 1,4″ | 850 | 1,0″ | 570 | 2,1 | (2,9) |
| $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ | 2,0″ | — | > 1″ | — | — | — | — | — |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 1,2″ | — | > 1″ | — | > 1″ | — | — | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | 2,0″ | — | — | — | > 1″ | — | — | — |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,4″ | — | 1,5″ | — | — | — | 2,1 | — |

S-Reaktion soll der Jodat-Konzentration umgekehrt proportional sein. Ebenso verhält es sich bei der katalysierten Reaktion.

In Tabelle 4 Kolonne 2 und 4 sind die Reaktionszeiten bei den Jodat-Konzentrationen [$JO_3'$] = $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ verzeichnet. Das Zeitverhältnis bei den beiden Jodat-Konzentrationen, das in Kolonne 6 der Tabelle 4 angegeben ist, weicht bei der katalysierten Reaktion kaum von dem der unkatalysierten Dushman-S-Reaktion ab. Das Zeitverhältnis bei der unkatalysierten Reaktion beträgt zwar nur 1,5 statt 2, doch interessiert diese offenbar auf einem experimentellen Fehler beruhende Abweichung hier nicht, da das Zeitverhältnis ja bei der Dushman-S-T-Reaktion annähernd dasselbe ist. Da die übrigen Versuche nichts Neues bieten, sind diese hier nur auszugsweise genannt.

Die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung ist von der Jodat-Konzentration unabhängig, wie die in den Kolonnen 3 und 5 der Tabelle 4 angeführten Werte zeigen.

Tabelle 4.

Vergleich der Reaktionszeiten und der proz. Geschwindigkeitserhöhung G bei verschiedenen Jodat-Konzentrationen.

| 18°/20° \| [HCl] = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ \| [KJ] = $1 \cdot 10^{-3}$ \| [$Na_2SO_3$] = $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [$Na_2S_2O_3$] | [$NaJO_3$] = $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ | | [$NaJO_3$] = $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ | | [$NaJO_3$] = 1 : 2 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Zeit | G | Zeit | G | Theoretisches Zeitverhältnis 2 |
| 0 | 17,2″ | — | 11,5″ | — | 1,5 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 5,8″ | 196 | 3,7″ | 210 | 1,55 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 2,8″ | — | 1,6″ | — | 1,75 |

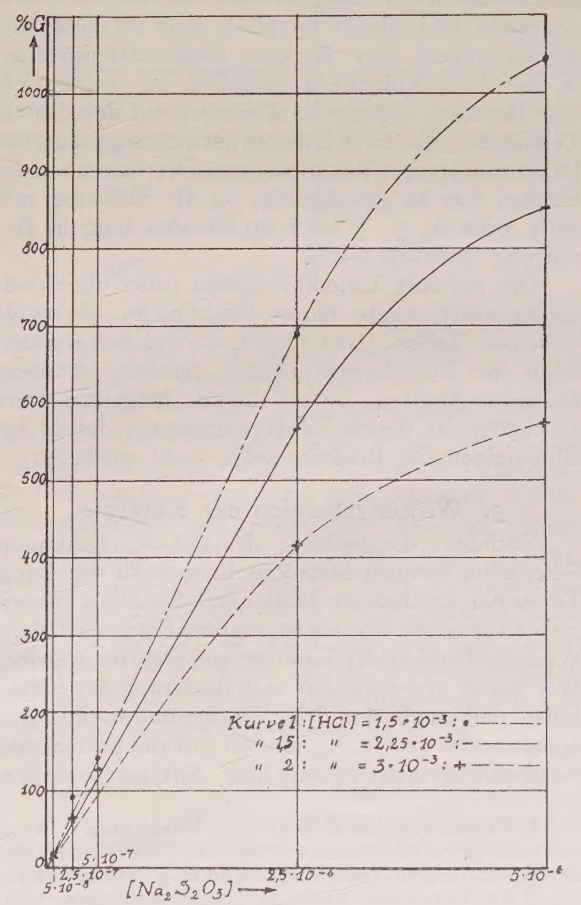


Fig. 4.
Abhängigkeit der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G von der Thiosulfatkonzentration bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen.

Zur Feststellung, ob das Jodat-Ion bei der Dushman-S-Reaktion mit dem H'- oder dem J'-Ion zuerst reagiert, wurden noch Versuche angestellt, in denen die bisherige Reaktionsfolge (s. Tabelle 5 Kolonne 2) abgeändert wurde. Es zeigte sich, daß die Reaktionszeit der normalen Dushman-S-Reaktion unverändert blieb, wenn zunächst die angegebenen Mengen Jodid und Jodat gemischt wurden und dann

diese Mischung in das Reaktionsgemisch der übrigen Teilnehmer gegossen wurde (s. Tabelle 5 Kolonne 3). Hierbei war es gleichgültig, wie lange das Jodid mit dem Jodat in Berührung gewesen war[1]).

Tabelle 5.

Reihenfolge des Zusammenmischens.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| | Jodat allein | KJ im Jodat | HCl im Jodat |
| I. Gemisch | HCl<br>+ KJ<br>+ $Na_2SO_3$<br>+ $Na_2S_2O_3$ | HCl<br>+ $Na_2SO_3$<br>+ $Na_2S_2O_3$ | KJ<br>+ $Na_2SO_3$<br>+ $Na_2S_2O_3$ |
| II. Gemisch | $NaJO_3$ | $NaJO_3$<br>+ KJ | $NaJO_3$<br>+ HCl |
| | gleiche Reaktionszeit | | $^1/_3$ d. Reakt.-Zeit von 2 u. 3 |

Wurde aber in das Jodat, auch wieder bei gleichbleibendem Mengenverhältnis, die Salzsäure gegossen und dieses Gemisch jetzt zu dem Reaktionsgemisch der übrigen Reaktionsteilnehmer (s. Tabelle 5 Kolonne 4) gegeben, so zeigte sich eine Herabsetzung der Reaktionszeit auf den dritten Teil der Zeit, die durch Zufügen des nichtangesäuerten Jodats zum übrigen Reaktionsgemisch erhalten wurde. Hierbei war es gleichgültig, ob die Salzsäure mit dem Jodat 2, 5, 7 oder 10 Minuten lang in Berührung gewesen war[2]).

Die normale Landolt-Reaktion (also ohne Jodkaliumzusatz) zeigte diesen Effekt nicht. Sie ergab dieselben Zeiten, ganz gleich, in welcher Reihenfolge die Reaktionsteilnehmer gemischt wurden. Früheren Autoren, soweit sie mit Jodkaliumzusatz arbeiteten, ist dieser Effekt entgangen, da sie im allgemeinen die Reaktionsfolge nicht variierten.

### 3. Wirkungsbereich der Katalyse.

Nachdem die Geltung der für die Dushman-S-Reaktion festgestellten Regeln auch für die durch Thiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion experimentell erwiesen worden ist, muß die Frage nach dem Wirkungsbereich der Katalyse aufgeworfen werden. Wir haben gesehen, daß eine Änderung der Jodid-, Jodat- und auch der Sulfit-Konzentration fast gar keinen, oder nur wenig Einfluß auf die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung hat. Nur große Säurekonzentrationen vermindern die beschleunigende Wirkung des Thiosulfats.

Scheinbar wirken auch hohe Thiosulfat-Konzentrationen hemmend auf die Katalyse, da bei wachsender Thiosulfat-Konzentration die Reaktionszeiten wieder länger werden (s. Fig. 1). Das ist aber nur ein scheinbares Ende der katalytischen Wirksamkeit; denn bei großer Thiosulfat-Konzentration muß ja eine neue Reaktion, die bereits erwähnte Dushman-T-Reaktion, einsetzen, und diese Reaktion wird jetzt allein zeitbestimmend, da die Dushman-S-Reaktion infolge der Katalyse bei der großen Thiosulfat-Konzentration praktisch die Zeit Null ergibt. Diese Dushman-T-Reaktion wird nun durch Thiosulfat nicht katalysiert, worüber noch zu sprechen ist, und daher ist jetzt die Zeit der Thiosulfat-Konzentration proportional.

Bei Verminderung der Thiosulfat-Konzentration ist offenbar der Geschwindigkeitserhöhung durch Thiosulfat wegen der Proportionalität zwischen katalytischer Wirksamkeit und Thiosulfat-Konzentration praktisch eine Grenze gesetzt. Eggert und Heisenberg[1]) konnten bei $[Na_2S_2O_3] = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ noch eine Herabsetzung der Reaktionszeit um 7 % feststellen.

Zu diesem Zwecke müßte freilich, um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen, die Sulfit-Konzentration höher gewählt werden, da nur in diesem Gebiet langer Reaktionszeiten die kleinen Konzentrationen des Katalysators bequem meßbare Zeitunterschiede zeigen. Würden nämlich die Versuche bei hohen Sulfit-Konzentrationen nicht durch die bereits früher beobachteten Nebenerscheinungen an Genauigkeit starke Einbuße erleiden, so ließen sich fast beliebig kleine Thiosulfat-Konzentrationen an ihrer die Dushman-S-Reaktion beschleunigenden Wirkung nachweisen[2]).

---

Unabhängig hiervon treten aber schon bei normalen Reaktionszeiten (von ca. 2′) Unregelmäßigkeiten auf, wenn man die Reaktion sich in einem Glasgefäß abspielen läßt. Darum wurden bei allen bisher erwähnten Versuchen sorgfältig paraffinierte Gläser benutzt (s. S. 334).

Werden nämlich Versuche mit höheren Sulfit-Konzentrationen ohne Thiosulfat in Reaktionsgefäßen aus Jenaer Glas angestellt, so treten große Schwankungen der Reaktionszeiten auf, die zunächst auf die oben erwähnten Nebenreaktionen geschoben wurden. Doch bald stellte sich heraus, daß bei Anwesenheit geringer Thiosulfatmengen,

---

[1]) Ebensowenig änderte sich die Reaktionszeit, wenn das neutrale Sulfit zusammen mit dem Jodat zu dem Gemisch der übrigen Reaktionsteilnehmer gegossen wurde.

[2]) Man kann diesen Effekt zu einem Vorlesungsversuch benutzen, um das Zusammenwirken der Ionen und die Komplexbildung der Jodsäure zu zeigen (vgl. S. 348). Man mischt zunächst 30 cm³ KJ-Lösung mit 10 cm³ $Na_2SO_3$ und Stärkelösung, füllt auf 100 cm³ auf und teilt die Lösung in zwei Teile, Ia und Ib. Dann setzt man zu Ia 15 cm³ HCl hinzu, mischt außerdem 35 cm³ $NaJO_3$ mit 15 cm³ HCl und setzt nun dieses Gemisch IIb zu Ib und gleichzeitig 35 cm³ $NaJO_3$ zu Ia. — Die Lösungen sind alle ungefähr 0,01 molar zu nehmen. — Der Versuch a mit der neutralen Jodatlösung wird ungefähr dreimal soviel Zeit bis zur Blaufärbung brauchen, als der Versuch b.

[1]) J. Eggert und E. Heisenberg, l. c.

[2]) Die Konzentration konnte noch weiter herabgesetzt und dabei festgestellt werden, daß noch bei $[Na_2S_2O_3] = 2 \cdot 10^{-10}$ eine merkliche Herabsetzung der Reaktionszeit erzielt werden kann. Infolge der Anomalien bei hoher Sulfit- und geringer Thiosulfat-Konzentration gehen die Zeitkurven in sehr spitzem Winkel an die Ordinaten-Achse heran und erlauben so den Nachweis dieser außerordentlich geringen Mengen Thiosulfat durch seine katalytische Wirksamkeit (Fig. 1, Kurve *d*).

wie $[Na_2S_2O_3] = 5 \cdot 10^{-8}$ bis $5 \cdot 10^{-9}$ im Reaktionsgemisch, die Reaktionszeit größer war, als beim Nullversuch ohne Thiosulfatzusatz, so daß G hier also negativ wird (s. Tabelle 6). In den Kolonnen 4 und 8 der Tabelle sind bei den entsprechenden Stellen ($[Na_2S_2O_3] = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-8}$) immer der höchste und niedrigste der gefundenen Werte angegeben, um die Schwankungen zu veranschaulichen. Letzteres ist besonders deutlich bei hohen Sulfit-Konzentrationen, wie die vergleichenden Werte in Kolonne 6 und 8, sowie 7 und 9 der Tabelle 6 zeigen.

während er andererseits nicht auftritt, wenn geringe Mengen von Lösungen abgelaufener Versuche dem neuen Reaktionsgemisch im paraffinierten Glas zugesetzt wurden.

Da zeitweilig zur Entnahme des destillierten Wassers ein Zinnheber verwendet worden war, wurde der Reaktion im paraffinierten Gefäß ein ganz klein wenig Zinn zugesetzt, ohne daß hierdurch der Effekt eintrat. Auch geringe Mengen von Kupfer und auch Kupfersulfat ergaben keinerlei Wirkung, obwohl vom Kupfer auf Grund vieler ähnlicher Erfahrungen [so z. B. M. Bodenstein und Vaje[1]): „Raschigsche Hydrazin-Synthese", A. Titoff[2]) u. a.] am ehesten eine solche Wirkung hätte erwartet werden können.

Tabelle 6.

Versuche in Paraffin- und Glasgefäßen.

| | 20° \| $[HCl] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ \| $[KJ] = 1 \cdot 10^{-3}$ \| $[NaJO_3] = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Na_2S_2O_3]$ | $[Na_2SO_3] = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ | | | | $[Na_2SO_3] = 12{,}3 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| | Paraffin | | Glas | | Paraffin | | Glas | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | Zeit | G | Zeit | G | Zeit | G | Zeit | G |
| 0 | 34,7″ | — | 32,7″ | — | 362″ | — | 225″ | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ | — | — | — | — | 343″ | 5,5 | 275″ 310″ | — 23 |
| $5 \cdot 10^{-9}$ | 34,5″ | 0,6 | 34,2″ 35,2″ | — 5,7 | 330″ | 9,7 | 208″ 247″ | — 1 |
| $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ | — | — | — | — | 308,5″ | 17,5 | 261″ 300″ | — 20 |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | 30,4″ | 14,1 | 31,4″ | 4 | 294″ | 23 | 318″ | — 29 |

Dieser eigenartige Effekt tritt wohl dadurch ein, daß in der Flüssigkeitshaut des Glases sich ein Katalysator befindet, der vermutlich in ähnlicher Weise wie das Thiosulfat die Dushman-S-Reaktion katalysiert. Man mißt also, wenn man die Dushman-S-Reaktion ohne Thiosulfatzusatz sich in einem Glasgefäß abspielen läßt, nicht den eigentlichen Wert der Dushman-S-Reaktion, sondern die durch diesen Katalysator herabgesetzte Reaktionszeit. Wahrscheinlich wird nun durch geringe Thiosulfatzugaben dieser Katalysator unwirksam gemacht, so daß bei einer hierfür maximalen Thiosulfat-Konzentration der wirkliche Nullwert der Dushman-S-Reaktion erreicht ist, von welchem Punkte an nun die eigentliche katalytische Wirksamkeit des Thiosulfats beginnt.

Die nächstliegende Annahme, daß sich dieser Katalysator im Wasser befände, wird widerlegt durch Versuche mit Leitfähigkeitswasser, die dieselben Ergebnisse wie mit gewöhnlichem destillierten Wasser zeigten. Wahrscheinlicher ist, daß dieser Katalysator durch die Flüssigkeitshaut des Glases aus der Luft absorbiert wird. Eine kurze Überlegung zeigt, daß die Absorptionsfläche selbst bei einfacher Bedeckung bei weitem groß genug war, um die genügende Anzahl Moleküle aufzunehmen.

Flüssigkeitsreste von vorher im Reaktionsgefäß angestellten Versuchen enthalten nicht die wirksamen Bestandteile, da einesteils in neuen Glasgefäßen angestellte Versuche den Effekt zeigen,

Da nun Versuche in einer Platinschale, die ja auch die Flüssigkeitshaut trägt, den Effekt zeigten, während Versuche in einem Glasgefäß, in dem durch sorgfältigste Reinigung mit Chromschwefel-Säure und Ausdämpfen die Flüssigkeits-Fettschicht entfernt war, den Effekt nicht ergaben, kann als gesichert gelten, daß die Flüssigkeitshaut des Reaktionsgefäßes, die ja im paraffinierten Glase nicht vorhanden ist, der Träger des Katalysators ist, wenn auch exakte Versuche nicht gemacht wurden, da die endgültige Aufklärung dieses Effektes über den Rahmen der Arbeit hinausginge.

### 4. Quantitative Betrachtung der Vorgänge.

Will man nun den experimentellen Befunden eine quantitative Formulierung geben, so ist nach Skrabal die Geschwindigkeit der Dushman-S-Reaktion ohne Thiosulfatzusatz $V_s$ bei den hier vorhandenen Bedingungen des gleichzeitigen $JO_3'$- und $J'$-Überschusses konstant und gegeben durch die Gleichung:

$$V_s = K[JO_3'][J']^2[H^+]^2 = \frac{[SO_3'']}{T_s} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

[1]) Vaje, Dissertation. Hannover 1924.

[2]) A. Titoff, Negative Katalyse in homogenen Systemen. Ztschr. physikal. Chem. **45** (1903).

In dieser Gleichung ist $T_s$ die Reaktionszeit der Dushman-S-Reaktion, also die Ordinate beim Nullwert unserer Kurven. Bei Einsetzung der hier benutzten Zahlen wurde für K in hinlänglicher Übereinstimmung mit Dushman[1]) und Skrabal[2]) der Wert $K = 5{,}3 \cdot 10^8$ gefunden[3]).

Für die Dushman-S-T-Reaktion kann man mit Eggert und Heisenberg[4]) annehmen, daß sie sich aus zwei unabhängig nebeneinander herlaufenden Reaktionen zusammensetzt. Die eine ist die bisherige Dushman-S-Reaktion mit der festgestellten Geschwindigkeit $V_s$, die andere ist die durch Natriumthiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion, deren Geschwindigkeit $V'_{st}$ angesetzt werden kann zu:

$$V'_{st} = K'[JO_3']'[J']^2[H^+]^2 \cdot c \text{ [5]}). \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In dieser Formel bedeutet c die Thiosulfat-Konzentration. Die beiden Geschwindigkeiten $V_s$ und $V'_{st}$ addieren sich zu $V_{st}$ (bei Eggert und Heisenberg $V_n$), der Geschwindigkeit der Dushman-S-T-Reaktion:

$$V_{st} = K[JO_3']'[J']^2[H^+]^2 + K'[JO_3']'[J']^2[H^+]^2 c, \quad (1)$$

hieraus folgt

$$\frac{a}{T_{st}} = \frac{a}{T_s} + K' c \frac{a}{K T_s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und hieraus ergibt sich

$$K' = \left(\frac{T_s}{T_{st}} - 1\right)\frac{K}{c}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

In diesen Formeln bedeutet a ein Drittel der Sulfit-Konzentration nach der stöchiometrischen Gleichung:

$$3\,J_2 + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O = 6\,J' + 3\,SO_4'' + 6\,H^+. \quad (III)$$

Nach Formel (6) wurde für die Werte vom Nullpunkt bis zur Thiosulfat-Konzentration $[Na_2S_2O_3] = 5 \cdot 10^{-6}$ (Fig. 1) $K' = 1{,}86 \cdot 10^{15}$ berechnet (siehe Tabelle 7)[6]).

Tabelle 7.

Berechnung der Konstanten $K' = 1{,}86 \cdot 10^{15}$ als Mittelwert.

| 18°/20° | [HCl] = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | | [KJ] = $1 \cdot 10^{-3}$ | [NaJO$_3$] = $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|
| [$Na_2S_2O_3$] | [$Na_2SO_3$] = $2{,}05 \cdot 10^{-4}$ | | [$Na_2SO_3$] = $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | $T_{st}$ | K' | $T_{st}$ | K' |
| 0 | $T_s = 16''$ | — | $T_s = 33''$ | — |
| $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ | 14,1″ | $2{,}97 \cdot 10^{15}$ | 29,2″ | $2{,}75 \cdot 10^{15}$ |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | 13,0″ | $2{,}45 \cdot 10^{15}$ | 28,1″ | $1{,}82 \cdot 10^{15}$ |
| $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ | 9,2″ | $1{,}57 \cdot 10^{15}$ | 17,3″ | $1{,}93 \cdot 10^{15}$ |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 5,6″ | $1{,}96 \cdot 10^{15}$ | 13,7″ | $1{,}50 \cdot 10^{15}$ |
| $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 2,5″ | $1{,}14 \cdot 10^{15}$ | 4,2″ | $1{,}45 \cdot 10^{15}$ |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | 1,3″ | $1{,}54 \cdot 10^{15}$ | 2,6″ | $1{,}26 \cdot 10^{15}$ |

[1]) S. Dushman, l. c.

[2]) A. Skrabal, l. c.

[3]) Eggert und Heisenberg fanden für K den Wert $K = 3{,}2 \cdot 10^8$ bei geringerer $H^+$-Konzentration. Sie erklärten das mit nur teilweiser Dissoziation der schwefligen Säure.

[4]) J. Eggert und E. Heisenberg, l. c.

[5]) Streng genommen müßte es, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, $c^{0{,}85}$ heißen, jedoch soll bei der weiteren Rechnung hiervon Abstand genommen werden.

[6]) Eggert und Heisenberg hatten K' zu $8{,}6 \cdot 10^{14}$ berechnet.

Wird dieses K' und die gefundenen Werte in die Formel:

$$T_{st} = \frac{K T_s}{c K' + K} = \frac{5{,}3 \cdot 10^8 T_s}{1{,}86 \cdot 10^{15} \cdot c + 5{,}3 \cdot 10^{15}}$$

$$= \frac{T_s}{3{,}5 \cdot 10^6 \cdot c + 1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

die sich aus (5) ergibt, eingesetzt, so erhält man Zeiten, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen. In Tabelle 8 Kolonne 2 sind die experimentell gefundenen Werte von $T_{st}$ angegeben, in Kolonne 3 die berechneten. Man sieht, daß Abweichungen erst von $[Na_2S_2O_3] = 5 \cdot 10^{-6}$ an auftreten. Werden die berechneten und gefundenen Werte graphisch dargestellt, so ergibt sich das in Fig. 5 wiedergegebene Bild. Auf der Ordinate ist die Zeit der Kolonne 2 in Sekunden und auf der Abszisse die Thiosulfat-Konzentration in dekadischen Logarithmen aufgetragen.

Tabelle 8.

Zusammenstellung der beobachteten Werte mit den nach den Formeln (7), (9) und (10) berechneten Werten.
Temp. 20°.

| [HCl] = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | [KJ] = $1 \cdot 10^{-3}$ | [NaJO$_3$] = $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | [$Na_2SO_3$] = $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ | Übernommen aus Tabelle 9 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| [$Na_2S_2O_3$] = c | $T_{st}$ beob. | $T_{st}$ nach Formel (7) | T nach Formel (10) | $T_t$ nach Formel (9) | $T_t$ beob. |
| 0 | 33″ | (33)″ | 32,5″ | — | — |
| $5 \cdot 10^{-9}$ | 31,0″ | 32,40″ | 32,1″ | — | — |
| $5 \cdot 10^{-8}$ | 28,1″ | 28,08″ | 27,8″ | — | — |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 13,7″ | 12,0″ | 11,85″ | — | — |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | 2,6″ | 1,78″ | 1,8″ | 0,04″ | — |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 1,3″ | 0,19″ | 0,63″ | 0,44″ | 1,0″ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,4″ | 0,019″ | 4,39″ | 4,37″ | 4,0″ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 9,2″ | 0,009″ | 8,73″ | 8,72″ | 9,2″ |

Die ausgezogene Kurve ist nach der Formel (7) berechnet, die eingezeichneten Kreise stellen die experimentellen Werte dar. Man sieht, daß die Formel zwar vom Nullpunkt bis zum Minimum im allgemeinen das experimentelle Ergebnis sehr gut wiedergibt, im Minimum und darüber hinaus aber versagt.

Hier tritt neben der katalytischen Einwirkung des Thiosulfats auf die Dushman-S-Reaktion merklich auch seine reduzierende Wirkung auf, und diese wird durch Gleichung (7) nicht erfaßt. Das Thiosulfat spielt also eine doppelte Rolle, indem es einerseits die Dushman-S-Reaktion katalysiert, andererseits aber auch seine eigene (Dushman-T-) Reaktion hat. Die Reaktionszeit dieser Dushman-T-Reaktion ist proportional der Thiosulfat-Konzentration, worauf schon im experimentellen Teil hingewiesen wurde. Daß das auch bei höheren Thiosulfat-Konzentrationen, als hier untersucht wurde[1]), der Fall sein muß, zeigt der Vergleich

[1]) Von einer Untersuchung bei höheren Thiosulfat-Konzentrationen nehmen wir Abstand, da uns bekannt

mit der Arbeit von Eggert und Scharnow[1]). Diese fanden, daß das Thiosulfat bei der Landolt-Reaktion analog dem Sulfit einwirkt, und so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß auch die Reaktionszeit der Dushman-T-Reaktion der Thiosulfat-Konzentration proportional ist. Ist dieses aber der Fall, so kann die Dushman-T-Reaktion durch das Thiosulfat nicht katalysiert werden, da die katalytische Wirkung der Thiosulfat-Konzentration direkt proportional, und die Geschwindigkeit der Dushman-T-Reaktion der Thiosulfat-Konzentration umgekehrt proportional ist. Diese beiden Wirkungen müßten sich also gegenseitig aufheben und die Reaktionszeit der Dushman-T-Reaktion also von der Thiosulfat-Konzentration praktisch unabhängig sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Da die Zeiten rechts vom Minimum proportional der Thiosulfat-Konzentration wachsen, beschleunigt offenbar das Thiosulfat die Dushman-S-Reaktion so, daß diese katalysierte Dushman-S-Reaktion von genügend großer Thiosulfat-Konzentration an (ca. $10^{-5}$) praktisch sofort (0,19 sec und schneller, s. Tabelle 8, Kolonne 3) vonstatten geht, also die Zeit Null ergibt, und nun als allein zeitbestimmend die Dushman-T-Reaktion übrigbleibt. Daß diese dritte Reaktion, die Dushman-T-Reaktion, sich bereits bei geringeren Thiosulfat-Konzentrationen bemerkbar macht, beweist das ziemlich flache Minimum in Fig. 1a. Von der Thiosulfat-Konzentration $10^{-6}$ an, ist ja auch die Formel (7) nicht mehr streng gültig.

Rechts vom Minimum kann also die Dushman-T-Reaktion als allein zeitbestimmend angesehen werden, und ihre Geschwindigkeit analog der Dushman-S-Reaktion angesetzt werden zu:

$$V_t = K'' [JO_3'] [H^+]^2 [J']^2 = \frac{c}{T_t} \quad . \; . \quad (8)$$

und hieraus:

$$T_t = \frac{c}{K'' \cdot A} . \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

In dieser Formel bedeutet c wieder die Thiosulfat-Konzentration, $T_t$ die Reaktionszeit der reinen Dushmann-T-Reaktion, K'' ihre Geschwindigkeitskonstante und A ist für den Ausdruck $[JO_3'] [J']^2 [H^+]^2$ gesetzt. Dieses K'' konnte experimentell leicht ermittelt werden, indem man wieder für Konstanz

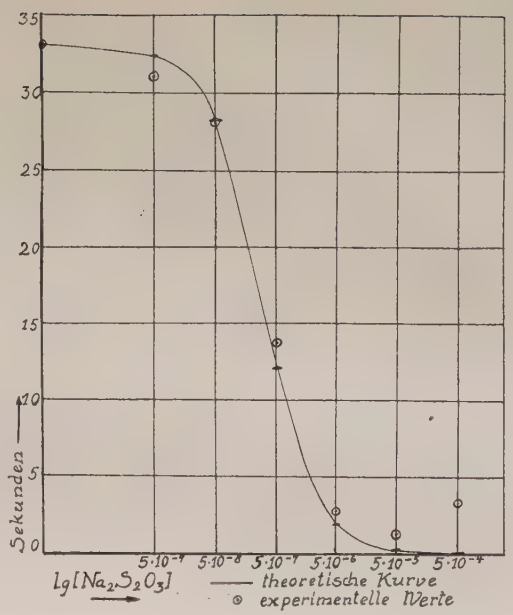


Fig. 5.
Vergleich der beobachteten Werte mit den nach Formel (7) berechneten.

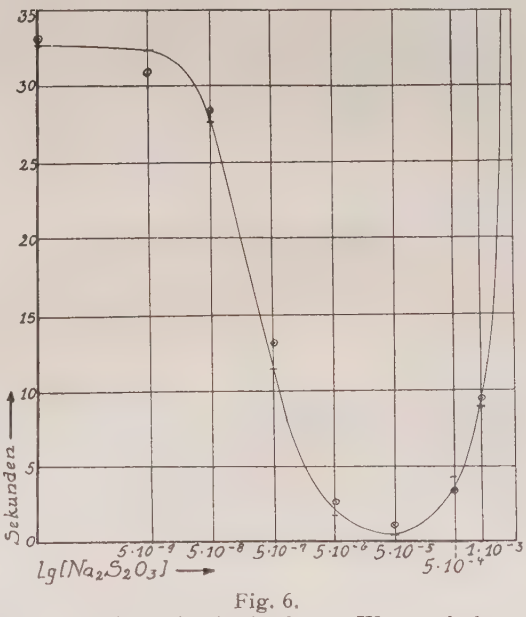


Fig. 6.
Zusammenstellung der beobachteten Werte mit der nach Formel (10) gezeichneten Kurve.

aller Reaktionsteilnehmer außer Thiosulfat selbst sorgte. Aus den in Tabelle 9 Kolonne 2 angegebenen Zahlen ergibt sich $K'' = 1{,}45 \cdot 10^{10}$ im Mittel. Die mit dieser Konstante nach Formel (9) errechneten Werte sind in Tabelle 9 Kolonne 3 zusammengestellt, und man sieht, daß sie recht gut mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen.

Die Geschwindigkeiten der drei in Frage kommenden Reaktionen sind nun bekannt: die Geschwindigkeit der Dushman-S-Reaktion $V_s = AK$,

ist, daß Herr Skrabal bereits mit einer Untersuchung auf diesem Gebiet beschäftigt ist, und wir ein Betreten seines Arbeitsbereiches vermeiden wollten. In diesem Sinne hatten sich die Herren Eggert und Skrabal auf dem Naturforschertag in Innsbruck 1924 dahingehend geeinigt, daß uns die Untersuchung über die Katalyse des Natriumthiosulfats mit allen ihren Nebenerscheinungen vorbehalten bleiben sollte, während Herr Skrabal den Reaktionsmechanismus der Einwirkung von $S_2O_3''$ auf $JO_3'$ einer Revision unterziehen wollte [s. auch Ztschr. Elektrochem. **30**, 502, Anm. 2 (1924)].

[1]) J. Eggert und B. Scharnow, l. c.

Tabelle 9.

Reaktionszeiten der reinen Dushman-T-Reaktion.

| 20° | $[HCl] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $[KJ] = 1 \cdot 10^{-3}$ | $[NaJO_3] = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | | 2 | 3 |
| $[Na_2S_2O_3] = c$ | | $T_t$ experimentell | $T_t = \frac{c}{AK''}$ |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | | — | 0,04″ |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | | 1,0″ | 0,44″ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | | 4,0″ | 4,37″ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | | 9,2″ | 8,72″ |

die Geschwindigkeit der katalysierten Dushman-S-Reaktion $V_{st}' = AK'c$ und die Geschwindigkeit der Dushman-T-Reaktion $V_t = AK''$. In diesen Formeln bedeutet c wieder die Thiosulfat-Konzentration und A: $[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2$; $K = 5{,}3 \cdot 10^8$, $K' = 1{,}86 \cdot 10^{15}$ und $K'' = 1{,}45 \cdot 10^{10}$ sind die Konstanten der drei Reaktionen.

Aus diesen drei Geschwindigkeiten kann nun die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, d. h. die Reaktionszeit bei jeder beliebigen Konzentration der Reaktionsteilnehmer berechnet werden, solange die Konstanz von $[JO_3']$, $[J']$ und $[H^{\cdot}]$ im Verlauf des Versuches gewahrt ist, und die Konzentration der Salzsäure gewisse Grenzen innehält. Die Geschwindigkeiten der beiden ersten Reaktionen, $V_s$ und $V_{st}'$ addieren sich zu $V_{st}$, der Geschwindigkeit der Dushman-S-T-Reaktion, für deren Reaktionszeit $T_{st}$ die Formel (7) abgeleitet wurde. Die Gesamtreaktionszeit T ergibt sich also durch Addition der Reaktionszeit der Dushman-S-T-Reaktion $T_{st}$ und der Dushman-T-Reaktion $T_t$ zu:

$$T = T_{st} + T_t = \frac{a}{A(K + K'c)} + \frac{c}{AK''}. \quad (10)$$

In dieser Formel bedeutet T die Reaktionszeit, die durch Zusammenwirken aller drei Reaktionen entsteht. $T_{st}$ bedeutet die Reaktionszeit der Dushman-S-T-Reaktion (s. Formel (7)) und $T_t$ die Reaktionszeit der Dushman-T-Reaktion (s. Formel (9)). Nach dieser Formel (10) sind die in Tabelle 8 Kolonne 4 zusammengestellten Werte berechnet und hiernach die Fig. 6 gezeichnet. In dieser Figur sind als Abszissen die dekadischen Logarithmen der Thiosulfat-Konzentrationen und als Ordinate wieder die Zeit in Sekunden aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist wieder nach den berechneten Werten gezeichnet, die eingezeichneten Kreise stellen die experimentellen Werte dar. Man sieht, daß diese experimentellen Werte recht genau auf der Kurve liegen.

## 5. Deutung.

Im Folgenden soll versucht werden, eine Deutung für die beobachteten Tatsachen nach unserer heutigen Anschauung der chemischen Reaktionskinetik zu geben. Die Geschwindigkeit der Dushman-Reaktion ($6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3' = 3\,H_2O + 3\,J_2$) läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$+\frac{dJ_2}{dt} = k\,[H^{\cdot}]^2\,[J']^2\,[JO_3'].$$

Durch diese Gleichung wird die empirische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe dargestellt, ohne daß dabei der Stöchiometrie Genüge geleistet würde.

Über die Dushman-Reaktion läßt sich hieraus nur so viel sagen, daß insgesamt 2 $H^{\cdot}$-Ionen, 2 $J'$-Ionen und 1 $JO_3'$-Ion in erster Linie für die Bildungsgeschwindigkeit von drei freien $J_2$-Molekülen (denn 3 $J_2$-Moleküle verlangt die Stöchiometrie) maßgebend sind, und ferner, daß die Ionen, die nach der Stöchiometrie außer den in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden Ionen zur vollständigen Reduktion des $JO_3'$-Ions erforderlich sind, sich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit an der Reaktion beteiligen (4 $H^{\cdot}$-Ionen und 3 $J'$-Ionen.) In welche Teilreaktionen aber die Gesamtreaktion zerfällt und welche Geschwindigkeiten den einzelnen Teilreaktionen zukommen, diese Frage bleibt vollkommen offen.

Wenn also im Folgenden die Kinetik der Jodsäure-Jodwasserstoff-Reaktion besprochen werden soll, muß zunächst eine Unterteilung der Gesamtreaktion: $5\,HJ + HJO_3 = 3\,J_2 + 3\,H_2O$ versucht werden, die chemisch plausibel ist und mit der Geschwindigkeitsgleichung nicht im Widerspruch steht. Oder anders ausgedrückt: es ist nach solchen möglichen Zwischenprodukten zu fragen, die voraussichtlich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit durch HJ weiter reduziert werden.

Den Angriff von $H^{\cdot}$ und $J'$ auf das unversehrte $JO_3'$ wird man sicher als bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit ansehen dürfen. Da eine Umsetzung zwischen 1 $(H^{\cdot} + J')$ und 1 $(H^{\cdot} + JO_3')$ chemisch wenig wahrscheinlich ist (es müßte ein Gebilde entstehen wie $H_2JO_2$ oder etwas Ähnliches), würde also schon der erste Angriff auf die Jodsäure pro 1 $JO_3'$ die Ionen 2 $(H^{\cdot} + J')$ erfordern. Die Gleichung würde dann lauten:

$$2\,H^{\cdot} + 2\,J' + 1\,JO_3' = 2\,JOH + JO'$$

oder

$$= J_2 + H_2O + JO_2'.$$

Die Umsetzung zwischen $JO_3'$ und $(2\,H^{\cdot} + 2\,J')$ ist also durchaus nicht unwahrscheinlich und steht auch nicht im Widerspruch zu der Geschwindigkeitsgleichung. Da sich aber hierdurch schon sämtliche in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommende Ionen an der Reaktion beteiligt haben, muß die weitere Reduktion der aus dem „kritischen Komplex“ $(JO_3 . 2\,J . 2\,H)'$ entstandenen Zwischenprodukte mit unmeßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen [1]).

[1]) Diese unsere Annahme fand eine wertvolle Bestätigung durch die inzwischen veröffentlichte Arbeit

Nimmt man als das aus dem kritischen Komplex gebildete Zwischenprodukt die unterjodige Säure an (genauer 2 JOH und 1 JO′-Ion), so ist eine unmeßbar große Geschwindigkeit der weiteren Reduktion zu freiem Jod durch die Umsetzung: $JOH + HJ = H_2O + J_2$ nicht verwunderlich. Diese unendlich große Reaktionsgeschwindigkeit wird auch dadurch wahrscheinlich, daß diese Reaktion der Neutralisation vergleichbar ist, da JOH eher basischen, als sauren Charakter hat. JOH reagiert hier mit HJ ähnlich wie mit HCl (vgl. Skrabal[1]). Aber auch im Falle der Annahme von jodiger Säure als aus dem kritischen Komplex gebildetes Zwischenprodukt ist wegen der, ihr doch sicher zuzuschreibenden, Instabilität die praktisch momentane Bildung von freiem Jod durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sehr wahrscheinlich.

Der Gang der Jodsäure-Reduktion durch Jodwasserstoff wäre in diesem Falle:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $2\,H^{\cdot} + 2\,J' + JO_3' = 2\,JOH + JO'$ | (zeitbestimmend) |
| 2. | $H^{\cdot} + JO' = JOH$ | (unendlich schnell) |
| 3. | $(H^{\cdot} + J' + JOH = H_2O + J_2)\cdot 3$ | ( „ „ ) |
| | $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3' = 3\,H_2O + 3\,J_2$ | (Dushman-Reaktion) |

oder

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $2\,H^{\cdot} + 2\,J' + JO_3' = H_2O + J_2 + JO_2'$ | (zeitbestimmend) |
| 2. | $H^{\cdot} + JO_2' = HJO_2$ | (unendlich schnell) |
| 3. | $H^{\cdot} + J' + HJO_2 = 2\,JOH$ | „ |
| 4. | $(H^{\cdot} + J' + JOH = H_2O + J_2)\cdot 2$ | „ |
| | $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3' = 3\,H_2O + 3\,J_2$ | (Dushman-Reaktion) |

Die in Zeile 1. aufgestellte Reaktion ist also zeitbestimmend, während die in Zeile 2 bis 3 (4) dargestellten Reaktionen praktisch momentan verlaufen müssen. Es fällt auf, daß die Reaktion 1 mehr zusammentreffende Ionen zu ihrem Zustandekommen beansprucht, als die Reaktionen 2 bis 3 (4), und es liegt nahe, diese Tatsache für ihren relativ langsamen Verlauf verantwortlich zu machen. Vom rein theoretischen Standpunkt aus wäre nun aber ein Fünferstoß (denn den verlangt 1.) derart unwahrscheinlich, daß die Reaktion überhaupt nicht zustande käme, wie die Rechnung weiter unten zeigt, sofern es sich um Stöße im Sinne der kinetischen Gastheorie handelte. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, unter welchen Voraussetzungen doch durch das Zusammentreffen von fünf Ionen eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit zustande kommt. Dieses Zusammentreffen von fünf Ionen, das gewissermaßen einen zeitlich auseinandergezogenen Fünferstoß darstellt, wollen wir einen „Quasi-Fünferstoß“ nennen, ohne aber dadurch eine analoge Bildung wie beim „Quasi-Molekül“ annehmen zu wollen.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Dushman-Reaktion viel zu groß ist, als daß sie sich dadurch erklären ließe, daß zufälligerweise zwei H′-Ionen, zwei J′-Ionen und ein $JO_3'$-Ion „auf einmal“ erfolgreich zusammenstoßen, muß also jeder einzelne „Stoß“ zwischen je zwei Ionen eine gewisse Zeit dauern, damit die Möglichkeit besteht, daß sich die zur Umsetzung notwendigen anderen Ionen auch noch rechtzeitig einfinden. Die folgende Überschlagsrechnung soll zeigen, von welcher Größenordnung die Dauer des „Stoßes“ zwischen zwei Ionen sein muß, damit die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch einen „Quasi-Fünferstoß“ möglich ist.

Dazu ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und die jeweils in Betracht kommende freie Weglänge zu errechnen. Die freie Weglänge eines Moleküls ist $L = \frac{\lambda^3}{1{,}4\,\pi\,s^2}$, wenn s der Abstand der Mittelpunkte zweier im Stoß liegenden Moleküle ist und $\lambda$ der mittlere Abstand der Moleküle oder $\lambda^3$ der Würfel ist, der durchschnittlich ein Molekül enthält. Da nun im Kubikzentimeter einer 1-molaren Lösung $6 \cdot 10^{20}$ Moleküle vorhanden sind, und man s zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm annehmen kann, so ist ungefähr:

$$L = \frac{1}{6 \cdot 10^{20} \cdot 1{,}4 \cdot 3{,}1 \cdot 4 \cdot 10^{-16}} = 10^{-6}\ \text{cm}.$$

Die Geschwindigkeit eines Moleküls ergibt sich aus $c = \sqrt{\frac{RT}{M}}$ für $JO_3'$ ($M = 175$) zu $2 \cdot 10^4$ cm pro Sekunde, wenn man $R = 8{,}315 \cdot 10^7$ Erg und $T = 293^0$ annimmt. Wenn auch das Molekulargewicht des J′-Ions und noch viel mehr dasjenige des $S_2O_3''$ kleiner ist, als das des $JO_3'$, so ist trotzdem die Geschwindigkeit auch dieser Ionen annähernd $10^4$ cm pro Sekunde[1]). Die Zeit also, die von einem Molekül zur Zurücklegung der mittleren freien Weglänge in einer 1-molaren Lösung gebraucht wird, beträgt $\frac{L}{c} = 10^{-10}$ sec im Durchschnitt. Sind nun zum Beispiel die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer

$$[SO_3''] = 2{,}05 \cdot 10^{-4}, \quad [JO_3'] = 3{,}5 \cdot 10^{-3},$$
$$[J'] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}, \quad [H^{\cdot}] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$$

und beträgt die Reaktionszeit 7 sec (s. Tabelle 2), so sind in den 7 sec

$$2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{22} = 1 \cdot 10^{19}$$

Moleküle $J_2$ entstanden, nämlich so viel Moleküle $J_2$,

von E. Abel und F. Stadler*), die auf Grund anderer Überlegungen zu demselben Resultat kommen. Die Bildung dieses „kritischen Komplexes“ ergibt sich bei ihnen aus den Aktivitätskoeffizienten der Brönstedtschen Theorie der Reaktionskinetik. Vom molekular-kinetischen Standpunkt betrachtet Abel diese Vorgänge jedoch nicht.

*) E. Abel und F. Stadler: Revision der Kinetik der $HJO_3$-HJ-Reaktion. Ztschr. physikal. Chem. **122**, 49 (1926).

[1]) A. Skrabal, Unterhalogenige Säuren und Hypohalogenite, W. M. für Chem. **35**, 1157 (1914).

[1]) Von der Hydratation soll hier abgesehen werden, da für diese Betrachtung wohl alle Ionen als gleichmäßig hydratisiert anzusehen sind.

als Ionen $SO_3''$ verschwunden sind (die Blaufärbung tritt auf, wenn alles $SO_3''$ verbraucht ist). Es muß also in den 7 sec $^1/_3 \cdot 10^{19}$ mal die Umsetzung des kritischen Komplexes stattgefunden haben. (Die Zahl 3 im Nenner rührt daher, daß eine Umsetzung des Komplexes die Bildung von 3 $J_2$-Molekülen zur Folge hat), d. h. $3 \cdot 10^{18}$ mal hat in den 100 $cm^3$ des Reaktionsgemisches ein wirksamer Quasi-Fünferstoß während der 7 sec stattgefunden.

Verfolgen wir einmal ein $JO_3'$-Ion auf seiner Bahn. Es muß, damit es zur Bildung des kritischen Komplexes kommt, sich zwei H·- und zwei J'-Ionen einfangen, d. h. es muß unter Mitnahme der schon eingefangenen Ionen insgesamt mindestens einen Weg zurücklegen, der so groß ist, wie die Summe der zurückzulegenden freien Weglängen[1]):

$$2\,L_{J'} + 2\,L_{H^\cdot}.$$

Zur Zurücklegung der freien Weglänge in einer 1-molaren Lösung braucht ein Molekül ca. $10^{-10}$ sec. Da die Konzentrationen des J'-Ions und des H·-Ions bei der betrachteten Reaktion $J' = H^\cdot = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sind, so braucht das $JO_3'$-Ion also zum Zurücklegen der freien Weglängen $2\,L_{J'} + 2\,L_{H^\cdot}$:

$$2 \cdot \frac{10^{-10}}{1{,}5 \cdot 10^{-3}} + 2 \cdot \frac{10^{-10}}{1{,}5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-7}$$
$$= 2{,}6 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

In den 7 sec der Reaktionsdauer würde also ein $JO_3'$-Ion bestenfalls $^7/_{2{,}6} \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^7$ mal den kritischen Komplex bilden können. Im Reaktionsgemisch befinden sich aber im ganzen $3{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{22} = 2{,}1 \cdot 10^{20}$ $JO_3'$-Ionen, so daß, da die Umsetzung über den kritischen Komplex überhaupt nur $7 \cdot 10^{18}$ mal vor sich gehen soll, diese Umsetzung in $(3 \cdot 10^7 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{20}) - 7 \cdot 10^{18} = 6{,}3 \cdot 10^{27}$, also ca. $10^{28}$ denkbaren Fällen in den 7 sec der Reaktionszeit versagen muß.

[Ebenso wie hier dem $JO_3'$-Ion die Fähigkeit zugeschrieben ist, sich nacheinander die zum kritischen Komplex nötigen Ionen einzufangen, kann natürlich auch dem H·-Ion oder J'-Ion diese Fähigkeit zuerteilt werden. Abgesehen davon aber, daß man aus chemischen Gründen geneigt ist (s. die Versuche Seite 340) das $JO_3'$-Ion als Stamm-Ion anzusehen, zeigt eine entsprechende Rechnung, daß sich die Anzahl der Versager ungünstigsten Falles (J'-Ion als Stamm-Ion) größenordnungsmäßig zu $5 \cdot 10^{27}$ errechnet, ein für die sowieso nur größenordnungsmäßig durchzuführenden Betrachtungen ganz zu vernachlässigender Unterschied.]

Es kommen also auf rund $10^{19}$ wirksame Komplexbildungen $10^{28}$ Fälle, in denen die Möglichkeit zum Umsatz über den kritischen Komplex nicht ausgenutzt wird, d. h. nur der $10^9$te Teil der möglichen Fälle führt zum Ziel, möglich nämlich, wenn ein einmal vom $JO_3'$-Ion eingefangenes J'-Ion nicht wieder abdissoziiert und der kritische Komplex sich auch immer umsetzt. Diese Voraussetzung ist nun sicher nicht erfüllt und das wird gerade der Grund sein, der den Ausnutzungsfaktor $10^{-9}$ verursacht. Es wird also den einzelnen Vorstufen des kritischen Komplexes eine Lebensdauer zuzuschreiben sein, die kleiner ist, als die Zeit, die bis zur endgültigen Bildung des kritischen Komplexes verstreicht, oder der kritische Komplex führt nicht unbedingt zum Umsatz, oder beides zusammen. Statt der Dauer von ca. $10^{-7}$ sec, während der die Vorstufen existieren müssen, brauchte dann die gesamte Lebensdauer nur von der Größenordnung $10^{-7} \cdot 10^{-9} = 10^{-16}$ sec zu sein, sofern sich der kritische Komplex sicher umsetzt. Jedoch wäre diese geringe Lebensdauer auch schon mit der Tatsache nicht vereinbar, daß die Dushman-Reaktion einen Temperaturkoeffizienten von der Größe 1,3 besitzt, was wir in Übereinstimmung mit Skrabal[1]) sowohl für die Dushman-S-Reaktion, als auch für die Dushman-S-T-Reaktion feststellen konnten.

Da zum Zustandekommen des Umsatzes Energie zugeführt werden muß, und zwar, wie sich aus dem Temperaturkoeffizienten 1,3 errechnet, $\left(\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{U}{RT^2}\right)$ zum Umsatz eines Mols 4000 cal., findet eine gewisse Zahl von nutzlosen Zusammenstößen statt, nämlich $e^{+\frac{Q}{RT}} = 10^3$ (für $Q = 4000$ cal), ehe die Umsetzung zustande kommt. Welche Moleküle dabei $10^3$ mal nutzlos zusammenstoßen müssen, ist dadurch nicht gesagt. Immerhin darf man zunächst annehmen, daß es das Wassermolekül ist, das diese Zusammenstöße ausführt, da es sich ja lediglich um Zuführung thermischer Energie zu handeln braucht. Wasser ist aber 50-molar, d. h. die freie Weglänge des Wassermoleküls wird in $10^{-12}$ sec zurückgelegt. $10^3$ nutzlose Zusammenstöße mit Wasser erfolgen also in $10^{-9}$ sec. Daher muß die Gesamtlebensdauer des kritischen Komplexes und seiner Vorstufen mindestens $10^{-9}$ sec betragen.

Man sieht also, daß man eine hinreichend schnelle Umsetzung über den kritischen Komplex erreicht, sofern man nur einem der beteiligten Ionen — am richtigsten wohl dem $JO_3'$-Ion — die Neigung zuschreibt, sich vorübergehend mit anderen Ionen zu vereinigen, und zwar durchschnittlich mindestens ca. $10^{-9}$ sec. Von einem Fünferstoß im üblichen Sinne kann hier nun natürlich nicht mehr die Rede sein (s. oben S. 345).

---

[1]) Bis zum Auftreffen auf das erste J'- oder H·-Ion braucht das $JO_3'$ zwar nur die halbe Weglänge zurückzulegen, doch sind derartige Betrachtungen hier überflüssig.

[1]) A. Skrabal, Vorlesungsversuch zur Demonstration eines Falles der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Ztschr. Elektrochem. **21**, 461 (1915); A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Über einen Fall der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Ber. der deutsch. Chem. Ges. **47**, 117 (1914).

Sehen wir nun weiter, ob diese Theorie auch eine Erklärung der katalytischen Wirksamkeit des Thiosulfat-Ions ermöglicht. Wegen des Temperaturkoeffizienten 1,3 war es nötig, die Gesamtlebensdauer des kritischen Komplexes und seiner Vorstufen auf mindestens $10^{-9}$ sec festzusetzen, eine Zeit, die $10^7$ mal größer ist, als die Zeit, die sich beim Temperaturkoeffizienten 1 errechnen würde, oder anders ausgedrückt: auf $10^7$ mögliche Bildungen des kritischen Komplexes oder seiner Vorstufen kommt eine wirkliche Umsetzung zustande. Der Gedanke liegt nicht fern, daß hier das Thiosulfat eingreift, indem es auch diese nutzlosen Bildungen zur Umsetzung bringt. Man hätte sich demnach vorzustellen, daß das Thiosulfat-Ion sich mit in den Komplex einbaut und zwar so, daß entweder die Lebensdauer einer der Vorstufen des kritischen Komplexes erhöht wird und dadurch die Wahrscheinlichkeit, daß es zur endgültigen Umsetzung kommt, wächst, oder aber, daß eine Hemmung, die die Umsetzung des kritischen Komplexes meist verhindert, durch das Thiosulfat-Ion beseitigt wird.

Zahlenmäßig ergibt sich folgendes: Bei einer Thiosulfat-Konzentration $[Na_2S_2O_3] = 3 \cdot 10^{-7}$ beträgt die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung $100\,\%$, d. h. die Geschwindigkeit der Umsetzung über den normalen kritischen Komplex ist gerade so groß, wie die Geschwindigkeit der über den katalysierten Komplex stattfindenden Umsetzung. Bei einer Gesamtlebensdauer des kritischen Komplexes und seiner Vorstufen von $10^{-9}$ sec waren $10^7$ nutzlose Bildungen des Komplexes oder seiner Vorstufen pro stattfindende Umsetzung möglich. Bei einer Beschleunigung von $100\,\%$ würde also für jede ohnehin stattfindende Umsetzung noch einer der $10^7$ nutzlosen Versuche durch die Gegenwart des Thiosulfats zum Erfolg führen. Zum Zurücklegen der freien Weglänge des Thiosulfats[1]) braucht aber ein Molekül $\frac{10^{-10}}{3 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-4}$ sec. Damit also einer der $10^7$ nutzlos gebildeten Komplexe auf ein Thiosulfat-Ion stößt, braucht die Lebensdauer des Komplexes nur $3 \cdot 10^{-11}$ sec zu betragen. Ein Vergleich mit der vorher errechneten Lebensdauer von $10^{-9}$ sec zeigt, daß die Möglichkeit der gegebenen Erklärung für die Wirkung des Thiosulfats durchaus verhanden ist.

---

Aus diesen Betrachtungen geht also hervor, daß die Reaktion $5\,HJ + HJO_3$ über den „kritischen Komplex“ $(2\,J'.2\,H.JO_3')$ verlaufen kann, und die Lebensdauer dieses kritischen Komplexes und seiner Vorstufen nur $10^{-9}$ sec zu betragen braucht. Da diese Reaktion bei allen, die Landolt-Reaktion behandelnden Arbeiten, als allein zeitbestimmend angesehen wird, müßte sich jedoch für die Dushman-Reaktion stets dieselbe Konstante ergeben, ganz gleich, welches Reduktionsmittel benutzt wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. Skrabal[1]) fand bei seinen Untersuchungen der reinen Dushman-Reaktion, ohne Anwesenheit eines Reduktionsmittels, für diese die Konstante $K = 8{,}8 \cdot 10^8$ für die Sekunde berechnet[2]). Die Konstante der Dushman-Reaktion in Anwesenheit von Sulfit als Reduktionsmittel, der Dushman-S-Reaktion, wurde bei unseren Untersuchungen in hinlänglicher Übereinstimmnng mit Dushman[3]) und Skrabal[4]) zu $K = 5{,}3 \cdot 10^8$ gefunden. Für die Dushman-Reaktion in Anwesenheit von arseniger Säure als Reduktionsmittel, die Dushman-A-Reaktion, fand Skrabal[5]) die Konstante $1{,}3 \cdot 10^9$ und für die reine Dushman-Reaktion in Anwesenheit von Thiosulfat als Reduktionsmittel (ohne Anwesenheit von Sulfit selbstverständlich), die Dushman-T-Reaktion, fanden wir die Konstante $1{,}45 \cdot 10^{10}$.

Die Abweichungen der auf verschiedenen Wegen ermittelten Konstanten voneinander besagen, daß die Einwirkung der Ionen: $J'$, $JO_3'$ und $H^{\cdot}$ aufeinander abhängig ist von anderen gleichzeitig anwesenden Ionen, ohne daß diese unmittelbar durch die Umsetzung in Mitleidenschaft gezogen würden. Ob man aber von „nur reinen Elekrolytwirkungen“ der an der chemischen Umsetzung nicht beteiligten Ionen sprechen darf, erscheint uns, zumindest beim Thiosulfat, als äußerst zweifelhaft. Die bei Anwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel erhaltene Konstante $(1{,}45 \cdot 10^{10})$ unterscheidet sich von der bei Anwendung von Sulfit erhaltenen $(5{,}3 \cdot 10^8)$ um das 27fache. Freilich ist in Betracht zu ziehen, daß die reduzierende Wirkung eines $SO_3''$-Ions in bezug auf $J_2$ doppelt so groß ist, als die eines $S_2O_3''$-Ions (vgl. Eggert und Scharnow[6])), so daß in Wirklichkeit die $HJ$-$HJO_3$-Umsetzung bei Gegenwart von Thiosulfat als Reduktionsmittel nur ca. 13 mal schneller verläuft, als bei Anwesenheit von Sulfit, doch kann man unmöglich diese Wirkung des Thiosulfats als „Elektrolytwirkung“ bezeichnen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß hier lose Additionsverbindungen mit im Spiel sind.

Wertvolle Anhaltspunkte bieten die Arbeiten von Foerster[7]), der findet, daß $J'$ große Neigung besitzt, sich sowohl mit $SO_2$ (oder $SO_3''$), wie auch mit $S_2O_3''$ zu Komplexen zusammenzufinden. Auch dem $JO_3'$ ist diese Eigenschaft sicher zuzuschreiben, da es ja bekanntlich saure und gemischte

---

[1]) Genau besehen, ist hier wieder die halbe freie Weglänge zurückzulegen.

[1]) A. Skrabal, Unterhalogenige Säuren und Hypohalogenite, W. M. für Chem. **35**, 1157 (1914).

[2]) Alle in dieser Arbeit angegebenen Konstanten sind auf die Sekunde bezogen.

[3]) S. Dushman, l. c.

[4]) A. Skrabal, l. c.

[5]) A. Skrabal und Zahorka, Zur Kinetik der Teilvorgänge der Landoltschen Reaktion. Zeitschr. Elektrochem. **33**, 42 (1927).

[6]) J. Eggert und B. Scharnow, l. c.

[7]) F. Foerster und K. Kubel, l. c.

Salze bildet. Insbesondere zeigen die auf Seite 340 geschilderten Versuche, daß auch die Moleküle HCl und $HJO_3$ bzw. deren Ionen sich gegenseitig beeinflussen (vgl. auch Skrabal[1]).

In derartigen Bildungen von losen Additionsverbindungen dürften die voneinander abweichenden Konstanten der Dushman-Reaktion ohne jedes Reduktionsmittel und der Dushman-Reaktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln ihre Erklärung finden. Die wahrscheinlichste Annahme ist wohl die, daß sich das Reduktionsmittel in den kritischen Komplex einbauen kann und auf diese Weise den Komplex oder eine seiner Vorstufen stabilisiert, d. h. seine Lebensdauer verlängert und damit die Anzahl der Versager verringert, oder umgekehrt hemmend auf die Reaktion einwirkt, je nachdem, ob die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit des betreffenden Reduktionsmittels größer oder kleiner als die der reinen HJ-$HJO_3$-Reaktion ist. Von einer reinen Dushman-Reaktion kann nun natürlich nicht mehr die Rede sein, sobald ein Reduktionsmittel anwesend ist.

Wendet man diese Erfahrung auf die oben dargelegten quantitativen Überlegungen an, so bedeutet das also, daß jeder kritische Komplex, um zur Umsetzung gelangen zu können, mit einem Molekül des Reduktionsmittels zusammenstoßen bzw. einen Bestandteil enthalten muß, der vorher sich mit Thiosulfat vereinigt hat. Da nun Thiosulfat bereits in einer Konzentration von $[Na_2S_2O_3] = 10^{-5}$ als Reduktionsmittel sich bemerkbar macht, so muß der Komplex mindestens

$$\frac{10^{-10}}{10^{-5}} = 10^{-5} \text{ sec}$$

leben, so lange nämlich, als er braucht, um die mittlere freie Weglänge eines Thiosulfat-Ions zurückzulegen. Würde der kritische Komplex oder eine seiner Vorstufen, die maßgebend ist, kürzere Zeit leben, so könnte die Reaktionszeit der Dushman-T-Reaktion nicht proportional der Thiosulfat-Konzentration sein, da ja dann auch bei höheren Konzentrationen noch das Thiosulfat sowohl beschleunigend als auch verlängernd auf die Reaktionszeit wirken müßte.

---

Die Annahme von Additionsverbindungen ist auch geeignet, die im experimentellen Teil dargelegten Abhängigkeiten zu erklären, die bei der durch Thiosulfat katalysierten Dushman-S-Reaktion beobachtet wurden.

Schon allein die auffallende Tatsache, daß das Thiosulfat nur in Gegenwart von Sulfit so ungeheuer beschleunigend auf die HJ-$HJO_3$-Umsetzung wirkt, legt den Gedanken nahe, das Thiosulfat-Ion sei nicht als solches in der Lösung vorhanden, sondern an Sulfit (bzw. $SO_2$) gebunden, wo nun der Thiosulfat-Sulfit-Komplex die beschleunigende Wirkung ausübt. Aber auch die Tatsache findet hierin ihre plausible Deutung, daß die katalytische Wirkung des Thiosulfats in der sauren Lösung bei sehr langdauernden Reaktionen noch vorhanden ist, deren Zeitdauer die Lebensdauer des freien $S_2O_3''$-Ions in sulfitfreien, sauren Lösungen manchmal erheblich überschreitet, denn durch die Komplexbildung ist das $S_2O_3''$-Ion vor Zerfall geschützt.

Die geringere prozentuale Geschwindigkeitserhöhung bei größerer Salzsäure-Konzentration würde dann darin eine Erklärung finden, daß durch höhere H'-Konzentration der ohnehin instabile Sulfit-Thiosulfat-Komplex zerstört wird.

Da Jodid von vornherein in der Reaktion im Überschuß vorhanden ist, hat es auf die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung durch die Katalyse keinen Einfluß.

Auch das Abweichen der Kurven der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung G mit wachsender Thiosulfatkonzentration läßt sich hierdurch erklären.

Wird die Thiosulfat-Konzentration groß, so ist genügend Thiosulfat vorhanden, um mit dem entstandenen $J_2$ durch „Dreierstoß" $S_4O_6$ bilden zu können trotz der Anwesenheit von $SO_3''$. Dadurch wird Thiosulfat der Katalyse entzogen, die Geschwindigkeitserhöhung wird kleiner, als nach der direkten Proportionalität mit der Thiosulfat-Konzentration zu erwarten ist, und die Kurven der prozentualen Geschwindigkeitserhöhung sind bei höherer Thiosulfat-Konzentration gekrümmt und nicht mehr gerade Linien.

---

Man sieht also, daß diese Theorie der Bildung loser Additionsverbindungen eine Erklärung aller bisherigen Untersuchungen der Dushman-Reaktion zu geben scheint. Von einem „Fünferstoß" beim Zustandekommen der Reduktion der Jodsäure durch Jodwasserstoff ist nun freilich keine Rede mehr. Denn ganz offensichtlich beteiligt sich im Falle von Thiosulfat als Reduktionsmittel dieses unmittelbar an der Umsetzung zwischen HJ und $HJO_3$. Diese Beteiligung ist besonders auffällig in Gegenwart von Sulfit. Es ist also anzunehmen, daß die einzelnen Ionen in loser Additionsverbindung, vielleicht auch Schwärme bildend (vgl. F. Wachholtz[1]), zusammenlaufen, was außer der Fähigkeit der Jodsäure, Komplexe zu bilden (vgl. auch den auf S. 340 beschriebenen Versuch), besonders dadurch wahrscheinlich wird, daß sich an der Bildung des kritischen Komplexes positive und negative Ionen beteiligen.

Die auf S. 346 aus theoretischen Erwägungen errechnete kleinste Zeit von $10^{-9}$ sec ist also auf mindestens $10^{-5}$ sec zu erhöhen. Dadurch ändert sich aber prinzipiell nichts an der Deutung, die für die Sulfit-Thiosulfat-Katalyse gegeben wurde. Ob der Thiosulfat-Sulfit-Komplex allerdings an

[1]) A. Skrabal, l. c.

[1]) F. Wachholtz, Die Photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäurediäthylester. Ztschr. physikal. Chem. **125**, 33 (1927).

einer anderen Stelle eingreift als das Thiosulfat allein, oder ob der Thiosulfat-Sulfit-Komplex unbedingt die Umsetzung des kritischen Komplexes zur Folge hat und das Thiosulfat allein nur in einem kleinen Bruchteil der möglichen Fälle die Umsetzung herbeiführt (beides natürlich nach dem Einbau in den kritischen Komplex), muß dahingestellt bleiben.

---

Ein Versuch, die Katalyse des Thiosulfats und die relativ große Konstante der reinen Dushman-T-Reaktion ohne Annahme von Komplexbildungen dadurch zu erklären, daß das Thiosulfat in ein bestehendes Gleichgewicht am kritischen Komplex eingreift oder schon vor der Einstellung wirkt, ist chemisch schwer vorstellbar und führt zum Widerspruch mit der Geschwindigkeitsgleichung. Diese Vorstellung gibt außerdem ebensowenig eine befriedigende Erklärung für die Katalyse wie für die Tatsache, daß die Konstante der Dushman-T-Reaktion $K'' = 1{,}45 \cdot 10^{10}$ größer und die Konstante der Dushman-S-Reaktion $K = 5{,}3 \cdot 10^{8}$ kleiner ist als die der reinen Dushman-Reaktion ohne Reduktionsmittel $K = 8{,}8 \cdot 10^{8}$.

## 6. Zusammenfassung.

1. In Anlehnung an die Arbeit von Eggert und Heisenberg werden die Gesetzmäßigkeiten der Katalyse des Natriumthiosulfats auf die Dushman-Reaktion der Landolt-Reaktion untersucht.

2. Als Maß für die katalytische Wirksamkeit des Thiosulfats wird die „prozentuale Geschwindigkeitserhöhung" G der Dushman-Reaktion eingeführt, die definiert wird als:

$$G = \frac{(V_{st} - V_s) \cdot 100}{V_s} = \left(\frac{T_s}{T_{st}} - 1\right) \cdot 100 .$$

(Wegen der Bezeichnungen vgl. Punkt 3.) Die Größe G wird von wechselnden Jodid-, Jodat- und Sulfit-Ionen-Konzentrationen fast gar nicht beeinflußt, ist aber bei wachsender $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration von dieser abhängig. G ist der Thiosulfat-Konzentration proportional, solange diese klein ist gegenüber der Sulfit-Konzentration.

3. Man kann mehrere nebeneinander herlaufende Reaktionen unterscheiden:

1. Die bekannte „Dushman-Reaktion":
$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O .$$
2. Die „Dushman-S-Reaktion", d. h. die Dushman-Reaktion in Gegenwart von Sulfit als Reduktionsmittel (Geschwindigkeit $V_s$, Reaktionsdauer $T_s$).
3. Die „Dushman-T-Reaktion", die Dushman-Reaktion in Gegenwart von Thiosulfat als Reduktionsmittel (Geschwindigkeit $V_t$, Reaktionsdauer $T_t$).
4. Die „Dushman-S-T-Reaktion", die durch Thiosulfat katalysierte Dushman-S-Reaktion (Geschwindigkeit $V_{st}$, Reaktionsdauer $T_{st}$).

Solange die Thiosulfat-Konzentration klein ist gegenüber der Sulfit-Konzentration, ist in der Hauptsache die Dushman-S-T-Reaktion der zeitbestimmende Vorgang. Die Reaktionszeit fällt mit wachsender Thiosulfat-Konzentration und erreicht ein Minimum, wenn die Thiosulfat-Konzentration kommensurabel wird mit der Sulfit-Konzentration. Von hier an wird die Dushman-T-Reaktion zeitbestimmend, und die Reaktionszeit steigt mit wachsender Thiosulfat-Konzentration. Als Nebenerscheinung wird beobachtet, daß diese Dushman-S-Reaktion durch die Gefäßwand beeinflußt wird. Dieser Einfluß kann jedoch ausgeschaltet werden.

4. Es wird die Geschwindigkeitsgleichung für die Dushman-S-T-Reaktion diskutiert, und ihre maßgebende Konstante $K' = 1{,}86 \cdot 10^{15}$ errechnet. Analog der Geschwindigkeitsgleichung der Dushman-S-Reaktion, deren Konstante in hinlänglicher Übereinstimmung mit Dushman sowie mit Skrabal zu $K = 5{,}3 \cdot 10^{8}$ gefunden wurde, wird die Geschwindigkeitsgleichung der Dushman-T-Reaktion aufgestellt, diskutiert und ihre Konstante zu $K'' = 1{,}45 \cdot 10^{10}$ errechnet. Hieraus ergibt sich die Formel:

$$T = \frac{a}{A\,(K + K'\,c)} + \frac{c}{AK''} \cdot \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Diese Gleichung, in der A das Produkt $[JO_3'] \cdot [J'^2] [H^{\cdot}]^2$ bedeutet, erlaubt die Reaktionszeit der Dushman-Reaktion mit Sulfit oder Thiosulfat als Reduktionsmittel und in Anwesenheit beider über den Bereich von $c = 5 \cdot 10^{-9}$ bis $c = 1 \cdot 10^{-3}$, also über ein Gebiet von etwa 6 Zehnerpotenzen zu errechnen.

5. Es wird der Versuch gemacht, eine Deutung für den mutmaßlichen kinetischen Reaktionsmechanismus der beobachteten Tatsachen zu geben. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der Zerfall des Jodat-Ions über einen „kritischen Komplex" $(JO_3 . 2\,J . 2\,H)'$ vor sich geht. Diese Theorie wird durch quantitative Überlegungen gestützt. Es wird weiter, in gewissem Gegensatz zu früheren Autoren, hervorgehoben, daß die Dushman-Reaktion durch anwesende Reduktionsmittel (z. B. $SO_3''$, $S_2O_3''$, $As_2O_3$) beeinflußt wird; dieser Einfluß, und ebenso die Katalyse der Dushman-S-Reaktion durch Thiosulfat, ist auf Komplexbildungen des $J'$, $JO_3'$, $SO_3''$ und $S_2O_3''$ zurückzuführen. Eine Stütze für diese Theorie bieten die Arbeiten von Foerster[1]) und Versuche, die zeigten, daß die Reaktionszeit herabgemindert wird durch vorheriges Zusammenmischen von Salzsäure und Jodat. Die Theorie ist imstande, die meisten Unregelmäßigkeiten bei den bisher an-

---

[1]) F. Foerster und K. Kubel, l. c.

gestellten Untersuchungen über die Dushman-Reaktion zu erklären.

---

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Eggert, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, spreche ich für sein stetes Interesse und die vielseitigen Anregungen meinen herzlichsten Dank aus. Desgleichen danke ich Herrn Dr. F. Wachholtz für seine liebenswürdigen Bemühungen. Die Arbeit ist im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden, dessen Hilfsmittel mir von Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, wofür ich an dieser Stelle noch einmal meinen besten Dank ausspreche.

# Lebenslauf.

Am 10. Januar 1904 wurde ich als Sohn des Chefingenieurs der Ostchinesischen Eisenbahn, Roman Levinson, und seiner Ehefrau Else geb. Sachs in Charbin in der Mandschurei geboren. Nach dem im Jahre 1908 erfolgten Tode meines Vaters zog meine Mutter mit meiner um drei Jahre jüngeren Schwester und mir nach Berlin. Von Ostern 1910 bis Ostern 1922 besuchte ich das humanistische Fichte-Gymnasium zu Berlin-Wilmersdorf. Nachdem ich die Schule mit dem Zeugnis der Reife verlassen hatte, wurde ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin unter der Matrikel-Nummer 3476 des 112. Rektoratsjahres immatrikuliert und bei der philosophischen Fakultät inskribiert. Am 24. Mai 1924 machte ich bei Herrn Geheimrat Professor Marckwald das erste und im Winter-Semester 1924/25 das zweite chemische Verbandsexamen bei den Herren Geheimrat Professor Marckwald, Professor Riesenfeld und Professor Bodenstein. Am 10. November 1927 bestand ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin mein Doktorexamen.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.